

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—32513

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 246/00
2/00
2/22

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6779—4 J
6505—4 J
6505—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月2日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 32 頁)

⑭ 非水溶性芯 / さや顔料様ポリマー粒状体の水性分散液の製造方法

⑯ 特 願 昭55—87186

⑰ 出 願 昭55(1980)6月26日

優先権主張 ⑱ 1979年6月26日 ⑲ 米国(US)
⑳ 52280

㉑ 発 明 者 アレキサンダー・コワルスキー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州グレンサイド・エツジコムア
ベニュー2445

㉒ 発 明 者 マーチン・ヴォーゲル
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州ジェンキンタウン・ポイント

リーロード550

㉓ 発 明 者 ロバート・ミツチエル・ブラン
ケンシツブ
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州ランズダーレ・カウンティラ
インロード128

㉔ 出 願 人 ローム・アンド・ハース・カン
パニー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インデペン
デンスモール・ウエスト(無
番地)

㉕ 代 理 人 弁理士 菊池弘

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

非水溶性芯 / さや顔料様ポリマー粒状体の水性分散液の製造方法

2. 特許請求の範囲

遊離基開始剤を含有する水性媒質、すなわち

a) 該媒質中で乳化された、式 $-HC=C<$ で示される基であつて少くともその1個はカルボキシル基を有する1種類以上のモノエチレン的不飽和芯モノマーであり、該芯モノマーは (i) カルボン酸モノマー少くとも5%と共重合させた非酸性親水性モノマー、および (ii) 他に何らの親水性モノマーが存在しない場合、芯ポリマー粒状体を調製するために利用されるモノマーの重量基準で15~100%の前記酸性モノマーとの組合せから選択された親水性モノマーを含んで成つており、また前記芯粒状体は平均直径約0.05乃至1ミクロンを有している、そして

b) 次いでa)で得られたポリマー分散液に、何

らの可イオン性基を有さず、芯粒状体上にさやポリマーを形成するモノエチレン的不飽和さやモノマー少くとも1種類を添加し、この場合、何らかのモノエチレン的不飽和カルボン酸がさやモノマーの10重量%を超えない量でさやモノマー混合物中に存在しており、さやモノマー混合物中のカルボン酸の割合は芯モノマー混合物中のカルボン酸の割合の1/2未満であり、芯-さや粒状体は中和および膨潤前で平均直径約0.07乃至4.5ミクロンを有しているもの、

を温度約10℃乃至約100℃で継続的に乳化重合し、芯-形成モノマーとさや-形成モノマーとの相対量を、得られた分散粒状体中の合計ポリマー重量対芯重量の比で約1:4乃至1:10.0となるようにし、前記さやは20℃において、アンモニアおよびアミンから選択される水性揮発性塩基に対し透過性であり、一方20℃において水酸化ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムを包含する固定または永久塩基に対し本

質的に非浸透性であるものとし、外方さやポリマーは50℃を超えるT_gを有し、粒状体は20℃においてペイント合着剤の存在または非存在下で非被膜形成性であり、そして中和および膨潤の後、乾燥によつて微小空隙を形成し、それにより前記粒状体を含有する組成物から形成した被膜の乳白性付与に貢献することを特徴とする、前記芯が充分な酸性基を含んで、揮発性塩基で中和することにより芯をその容量において少くとも2倍に可膨潤性とし、また前記さやがその塩基に対し可浸透性である非水溶性芯／さや顔料様ポリマー粒状体の水性分散液の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、分散した粒状体中の継続的乳化重合によつて生成される非水溶性粒状ヘテロポリマーの製造および利用に係り、前記分散粒状体の、重合性酸から成る「芯或いはコア(core)」は少くとも部分的に「さや(sheath)」重合体に包まれており、そのさや重合体は例えばアンモニウムまたは有機アミン等の揮発性塩基が浸透し得るもので

あつて、中和によつて芯の膨潤を生じるようにしてある。酸含有芯／さや粒状体の水性分散液は水ベース塗料組成物の製造にとつて有用であり、該組成物中で前記粒状体はバインダー若しくはその一部として機能する。その使用に際し、揮発性塩基を使用して少くとも部分的にヘテロポリマーを中和(最低pH6に)すれば、そのヘテロポリマー分散液は塗料組成物の望ましいレオロジー的制御をもたらすために役立ち、および／または乳白剤として機能し、そしてその塗料組成物の乾燥中に被膜内の膨潤した粒状体の芯内に微小空隙を形成する。このようにして、ヘテロポリマー分散液は塗料組成物、たとえば水ベースペイントのシクナーまたはその一部として、および／または乳白剤として機能し得るものであり、またこの種の塗料組成物において他の方法で用いられる顔料性物質またはエクステンダーの部分的若しくは全面的補填物または置換物として機能し得るものである。

本明細書中の記載の便宜のために、用語「芯(またはコア)」、「さや」および「芯／さやポ

リマー」について、実際にはそのポリマー粒状体から成る成分がこの用語により明確な取合わせを意味するものではないが、それらは屢々本発明に係るヘテロポリマーの本質的「題義」についての個々のポリマー粒状体から成る別個の官能的成分に言及するため用いられるものとする。本出願は1979年6月26日出願の米国出願第52,280号の継続出願である。

塗料および成型用組成物において微小空隙含有ポリマー粒状体を膨脹剤若しくは乳白剤として作用させることは従来から示唆されて来た。従来用いられて来た各種手段の中で、有機溶媒ならびに発泡剤が重要な地位を占めている。

米国特許第3,819,542号には、塗料組成物において乳白剤として機能する微小空隙含有ポリマー粒状体の生成については何らの開示も見られないが、ラテックス塗料組成物における有機溶媒の使用が乾燥により細胞状の被膜を生成することを示す経験的関心を有している。より具体的に述べれば、前記特許発明には、1次(primary)有

機溶媒、たとえばキシレンであつて、ラテックス塗料組成物の水相とは非混和性のものと、2次(secondary)有機溶媒、たとえばプロピレンジリコールであつて、少くとも部分的には水-非混和性で、かつラテックス中のポリマーについて、第1次溶媒よりも低い揮発性ならびに溶媒和能を有するものとの混合物が用いられている。1次溶媒の蒸発によつて、細胞状被膜が得られ、2次溶媒がその乳白度を増加させる。

米国特許第3,891,577号では、固形ポリマーを、液体膨潤剤により膨潤された他のポリマーから成る分散した粒状体をその中に含有する粒状媒体に変換することによつて水溶性ポリマーを調製しており、次いでこの液体膨潤剤を分散ポリマー粒状体から少くとも部分的に除去している。この粒状媒体は、溶媒の除去によつて、すなわち固形ポリマーの溶液から固体に変換可能であるし、或いは好ましくはモノマーまたはコモノマーまたはオリグマーまたはこれら混合物の重合によつて固体に変換することができる。場合により、溶解

したポリマーが重合すべき液体中に存在しているもよい。膨潤された粒子が分散している液体の固化ならびに、次いで膨潤剤の除去が行われて水溶性ポリマーが得られ、このポリマーは被膜として塊状であつてもよく、或いは基体に塗布された塗料の形状であつてもよい。

前記特許発明の他の実施態様においては、液状媒体中の膨潤したポリマーの分散自体が、そのポリマーが不溶性である別の液体中に分散されて行われてもよい。その別の液体は懸濁液体 (suspending liquid) と呼ばれる。次に媒体の固化が行われ、かつ懸濁液体から形成された顆粒の分離後、液状膨潤剤を膨潤ポリマーから分離して顆粒状の水溶性ポリマーを得ることもできる。或いは選択的に、たとえば、懸濁液体と相溶性を有する塗料組成物中で水溶性顆粒が使用されるべき場合は媒体の固化により形成された顆粒をスラリーとして少くとも懸濁液体中の部分において組成物中に配合することができる。基体への組成物の塗布によつて、塗装被膜の形成および膨潤分散ポリマー

溶媒の使用を含むものである。

米国特許第 3,875,099 号には、 α 、 β -不飽和カルボン酸 0.5 ~ 2.5 重含有する継続的アクリル酸ポリマーの調製が開示されている。重合の初期部分に酸の大半が導入される。11の実施例のうち、実施例 1 のみが見掛け上、本発明の被膜形成シツクナー技術に類似している。酸性モノマー約 0.5 重含有、メタクリル酸約 1.3 重含有する第 1 段階モノマーの端から端まで存在する。芯/さや重量比は 1/25 の近辺にある。芯およびさやモノマーは本実施例において根本的には同一 (アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル約 50 : 50) であるが、芯内の酸は約 30 ~ 35 重量 % の Ti を与え、さやは計算された Ti 約 5 ~ 10 重量 % を有している。前記特許の実施例 1 は大量の表面活性剤および少量の過酸化剤の使用を包含しており、これら両者は通常、非常に小さいラテックス粒状体を生ずるものと考えられている。我々の経験では、この処方によつて平均直径約 0.04 ~ 0.05 ミクロンならびに全芯-さや粒子直径約

から膨潤剤の除去による顆粒内の水胞の形成が次いで同時に起る。

これに対し、米国特許第 3,891,577 号には、pH が 7 より大である水、たとえばアンモニアを含有する水によつて膨潤される酸基 (acid group) を含む分散ポリマーを有する可膨潤性分散ポリマーの広い範囲が示されており、かつ一方水性乳化重合が、固化すべき水混和性媒体に添加し得るラテックス中の可膨潤性ポリマー粒状体を生成するために利用可能であること、或いはそのラテックスがこの種の媒体に再分散可能である粒状体を形成するために乾燥できることが言及されている。それにも拘らず、本特許はその実際の全実施例を除いて、第 5 欄第 2 行乃至 5 行および一般的記載ならびに殆どの他の場所の記載において指摘されるように、主として (非水性) 分散重合法に依存して可膨潤性ポリマー粒状体を調製している。このような方法は一般的に複雑であり、かつ健康および火災上の危険ならびに高価な溶媒の排出および/または回収装置提供の必要性を伴う有機

0.1 ~ 0.15 ミクロンの芯粒状体を得ることが期待される。小粒度で、かつ高重合の各軟質コアは不完全さや化の一因となる。以下の比較例によつて示すように、上記特許の実施例 1 の第 1 段階では適切なさや化が行われぬ。

カナダ国特許第 888,129 号には、発泡剤およびさや化層を含む芯を有する粒状体の 2 段階ラテックス分散法が開示されている。粒状体は継続的に加熱されてガスを発生し、かつ粒状体を発泡する。

米国特許第 3,914,338 号には、粒径 0.8 ミクロン以上の架橋スチレンエマルジョンポリマーから成り、かつ引続く乳化重合の段階によつてその上につぎ木したメタクリル酸メチルポリマーのさやを有する芯から成るポリメタクリル酸メチル成型用組成物において用いられる乳光ポリマー粒状体の製造が開示されている。乳光性は明らかに芯およびさやの異なった屈折率に起因している。

米国特許第 3,401,134 号では、セルロースエーテルおよび水溶性ガムが用いられて各種ポリ

マーラテックスを基礎とする水性塗料組成物を濃厚にし、そして刷毛塗り、ローラ掛け等により塗装のためにその組成物を更に濃厚にする。本特許は、改良された水性ポリマー分散液が次のようにして得られることを示している。すなわち、コポリマーへの酸性モノマーの配合を、他のモノマー少くとも70%が重合するまで遅延させ、かつ酸マー(acid mer)単位がこれによつてポリマー粒状体の表面に対し方向性を有するよう調整することであり、そしてこのようにして調製した酸性コポリマーは、塩基、たとえばアンモニアを添加すればpHは8乃至12に上昇し、粘度増加の性能が得られる。

本発明によれば、水性媒体中の継続的乳化重合が非水溶性ヘテロポリマー粒状体の水性分散液の生成に適用されており、前記粒状体は(1)酸性芯ポリマーを少くとも部分的に中和(少くともpH約6乃至10に)する揮発性塩基を含有する水性液状若しくは気体状媒体から本質的に成っている膨潤剤の作用により芯を可膨潤性とする、可イオン化

性酸性基を含み、かつこれによりその加水分解によつて膨潤を生じさせるイオン性芯ポリマー、および(2)芯上のさやポリマーであつて、そのさやが膨潤剤に対し浸透性を有するものを含んで成っている。好ましい実施態様においては、さやポリマーの組成物を周囲温度(例えば、室温約20℃)または程良く上昇した温度、たとえば約80℃乃至120℃までの温度で、揮発性中和用塩基、たとえばアンモニア、或いは有機中和用塩基、たとえばトリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等のような低級脂肪族アミンに対し可浸透性にして、水性または気体状媒体におけるこの種の揮発性塩基により酸性芯ポリマーを膨潤させるが、固定された若しくは永久塩基、たとえば水酸化ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムに対しては可浸透性とはならず、その結果乾燥および塩基の揮発により為された(少くとも部分的)除去によつて芯/さやポリマーの揮発性塩基-膨潤芯を含んで成る、水性塗料組成物から析出した被膜は塗布

された基体中に存在する、或いはその後被膜を清浄にするため用いられる溶液中に存在する如何なる永久塩基によつても損傷されることはない。

用語「継続的に乳化重合された」或いは「継続的にエマルジョン生成された」ポリマーというのは、水性媒体において予備生成されたラテックスまたは「種(seed)」ポリマーから成る分散ポリマー粒状体が、1若しくはそれ以上の引続く段階で、予備生成したラテックスの分散粒状体を含む媒体内に導入された1若しくはそれ以上の引続くモノマー供給物から成る重合生成物を、その上に析出させることによつて寸法を増加させる乳化重合法により水性媒体中で調製されるポリマー(この用語はコポリマーならびにホモポリマーを包含する)を意味している。

引続くモノマー供給と共に導入される何らの追加的乳化剤(または表面活性剤)が存在しなければ、重合の継続的段階中、本質的には何らのミセルも生成されず、実用上は供給時に存在するラテックスポリマー粒体上に、後から添加した全モノ

マー供給物が重合し、そして得られたポリマー生成物を妥当に「単一態様性(unimodal)」継続的重合ヘテロポリマーと呼ぶことができる。しかし、「重態様性(polymodal)」、たとえば「二元態様性」「三元態様性」または「多元態様性(multimodal)」ヘテロポリマーは、1種(二元態様性とするために)若しくはそれ以上の種類(三元、四元態様性とするために)の引続く供給物と共に追加の乳化剤または表面活性剤を導入することによつて得られる。このような場合において、追加の表面活性剤に伴うモノマー供給物は既に存在する分散ポリマー粒状体に対し部分的に重合し、かつ追加の表面活性剤によつて生成された付加的ミセルに対し部分的に重合し、そしてこの2つの効果に寄与するモノマー供給物の相対的比率は通常、そのモノマー供給物と共に添加される表面活性剤の量に関係している。

この形式の重合においては、引続く段階において全く追加の表面活性剤が添加されなければ、各継続的段階または相の全モノマーは、直ぐ前の段

降または相から得られる分散粒状体に拘束され、かつこれに緊密に関連している。追加のミセル形成表面活性剤を特有のモノマー供給物に添加すれば、その供給物中のモノマーの部分は、モノマー/表面活性剤添加の際の系に存在するポリマー粒状体に顕著に拘束され、かつ緊密に関連しており、そして部分は多元懸様性ヘテロポリマーを生ずる付加的分散粒状体を生成する。この拘束的、確な性状は知られておらず、それは化学的または物理的、或いはその両性のなものであるが、本発明に係る継続的に調製されるポリマーまたはコポリマーは以下の方法によつて特徴づけられ、および/またはその方法により生成されるものである。すなわち、該方法においては、合計粒子含有量を数に基づいて、予備生成したラテックスを利用して当初分散粒子含有量を得て、かつ次のような工程により略予め定めて置く。その工程は(1)引続くモノマー供給物と共に表面活性剤の添加を避け、それによつて一元懸様性若しくは単一懸様性ヘテロポリマーが当初ラテックスとして本質的に同一

数の分散ポリマー粒子を含有して得られる、或いは(2)限定された量の追加の乳化表面活性剤を1若しくはそれ以上の継続的に添加されたモノマー供給物に配合して多元懸様性または重懸様性ポリマー分散体を生成し、かつそのポリマー分散体においては当初若しくは種ラテックスから成る分散ポリマー粒状体による拘束、或いは該粒状体との緊密な関連によつて誘導される分散ポリマー粒状体の数が、その「大寸法」粒状体に基づく基本的若しくは重要な懸様であり、かつ1種若しくはそれ以上の種類の引続くモノマー供給物中に表面活性剤を含有することによつて形成される他のミセルに対して生成される分散ポリマー粒状体は第2および/または第3等々懸様をもたらし、この種の全付加的懸様は、それが1, 2, 3またはそれ以上であるかが本質的懸様に関しては比較的無意味である。本発明によつて製造された多元懸様性ポリマーにおいて、基本的または「大寸法粒状体」懸様は、重量によつて分散ポリマー粒状体の合計量の少くとも約25%を構成する。多元懸様性生成

物の好ましい実施懸様は二元懸様性ポリマーであり、該ポリマーにおいて、当初、予備生成種ラテックスから成る分散粒状体から誘導される本質的、或いは重要懸様は合計重量の少くとも約75%乃至85%を構成している。基本的懸様は、多元懸様性分散体内のこの種の懸様の割合に無関係に「主」懸様として簡単に言及してもよい。と云うのはこれは重要な懸様であるが、好ましい実施懸様において基本的懸様若しくは主懸様はまた、支配的な懸様である。多元懸様性生成物を調製するために追加の表面活性剤を含有している、第1段階のモノマー供給は、当初予備生成ラテックスの粒状体に対し少くとも約10乃至50重量%の、重合すべき合計モノマーが重合された後には、継続的モノマー供給の任意の時期であつてよい。

本発明に係る多段階継続的乳化重合において、用語「種」ポリマーは、当初生成分散液であつて、これは乳化重合の単一段階の生成物若しくは継続的重合の最終段階を除く、任意の継続的段階の末期に得られるエマルジョンポリマー分散液であつ

てもよい水性エマルジョンポリマーを指称するために用いられるものである。このような訳で、1若しくはそれ以上の乳化重合の継続的段階によつてさやを備えるべく本発明において企図されるアルカリ-影響性ポリマーはそれ自体、さや形成ポリマーが種ポリマー粒状体上に堆積する次の段階のための種ポリマーと称することができる。

芯ポリマーは、式 $\text{HC}=\text{C}<$ で表わされる基およびカルボン酸基を含む1若しくはそれ以上のモノエチレン的不飽和モノマーから成る水性乳化重合生成物であればよい。目的に叶つた酸性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロキシプロピオン酸、イタコン酸、アコニツト酸、マレイン酸または無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチルおよびイタコン酸モノメチルがある。

芯ポリマーは、この種の酸性モノマーの乳化ホモ重合、或いは2種類以上の酸性モノマーの共重合によつて得ることができる。しかし、好ましい実

施態様においては酸性モノマーまたは酸性モノマーの混合物を、1種類以上の、式 $H_2C=C$ で示されるエチレン的不飽和基を有する非イオン性（すなわち、可イオン化性基を有していない）である1種類以上のエチレン的不飽和モノマーと共重合させる。

アルカリ-可膨潤性芯を提供するために用いることのできる好ましい酸性モノマーはアクリル酸およびメタクリル酸ならびにそれらの混合物であり、他の使用可能な好ましい酸性モノマーにはアクリロキシプロピオン酸、メタクリロキシプロピオン酸、アクリロキシ酢酸、メタクリロキシ酢酸、および酸性イタコン酸モノメチルがある。

非イオン性モノエチレン的不飽和モノマーの具体例には、ステレン、ビニルトルエン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸[(メタ)アクリル酸という表現はアクリル酸およびメタクリル酸の双方を包含する一般的表現として機能することを意図するものである]の

各種($C_1 \sim C_{20}$)アルキルまたは($C_8 \sim C_{20}$)アルキルエステル、たとえばメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸パルミチル、および(メタ)アクリル酸ステアシルがある。一般に、酸性マーを少くとも約5重量%、好ましくは少くとも10重量%含有する芯コポリマーは本発明の目的に叶う実用上の膨潤性を有するが、次のような場合もある。すなわち、それは特別な酸性モノマーの疎水性/親水性バランスに関連する或る種のコモノマーまたはそれらを組合せたものの疎水性を理由として、前記コポリマーは幾分5重量%よりも少ない酸性モノマーまたは可成り5重量%よりも多い酸性モノマーを必要とする可能性があり、そして後者の場合には酸性モノマーの好ましい割合は芯-生成モノマー混合物の合計重量基準で少くとも10重量%である場合である。酸

性モノマーコアの水重合に関する言及によつて理解されるように、本発明は追加の可重合性カルボン酸10%を含有する芯を包含する。酸性モノマーの、好ましい最大量は合計コアモノマーの約70重量%である。

コアポリマーは、その一成分として少量のポリエチレン的不飽和モノマー、たとえばジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸1,3-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、またはジビニルベンゼンを含んでいてよく、また好ましくは含んで成っているもので、その割合はコアの合計モノマー重量基準で、約0.1乃至20重量%、好ましくは約3重量%の範囲内にあり、使用量は一般に、用いられる酸性モノマーの量に略直接比例するものである。ブタジエンはその点、例外であつて炭素モノエチレン的不飽和モノマーとして作用し、特にステレンとの混合物においてモノエチレン的不飽和モノマーとして

作用するので、もし、使用する場合は合計コアモノマー重量の30乃至60重量%程度を用いてよい。

芯は単一段階または継続的重合の工程において製造することができ、かつさや単一の継続的段階またはコア段階に続く工程の生成物があるけれども、それにも拘らず、芯成分の製造は、同様に一連の継続的の工程を包含するさやの製造に順次引続く複数の工程を有していてもよいのである。

このようにして、本発明に係る方法において乳化重合の第1段階は、水性乳化重合媒質内で不溶性の小さい分散ポリマー粒状体を含有する種ポリマーの調製であればよい。この種ポリマーはいずれかの酸性成分を含有し若しくは含有しておらず、核を生成する微小寸法の粒状体をもたらす、その核上に酸性モノマーから成るコアポリマーが、非イオン性コモノマーを伴い、または伴わずに形成されるものである。

水性エマルジョンポリマーに関しては一般的であるように、水溶性遊離基開始剤、たとえば過酸

化水素、過酸化第3ブチル、或いは過硫酸アルカリ金属(ナトリウム、カリウムまたはリチウム)または過硫酸アンモニウム或いはこの種の開始剤と還元剤、たとえば亜硫酸塩、より具体的にはメタ亜硫酸、ヒドロ亜硫酸、または次亜硫酸アルカリ金属、或いはスルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウムとの混合物が使用されて酸化還元系を形成する。開始剤の量はモノマー供給物の0.01乃至約2重量%であればよく、かつ酸化還元系においては対応する範囲(0.01乃至約2%)の還元剤が使用可能である。温度は約10℃乃至100℃の範囲にあればよい。過硫酸塩系の場合、温度は好ましくは60℃乃至90℃の範囲である。酸化還元系、特に被膜形成シツクナー生成物において、温度は好ましくは30℃乃至70℃の範囲にあり、約60℃未満であることが望ましく、より好ましくは30℃~45℃の範囲内にある。乳化剤の割合は重合の第1段階について供給されたモノマーの重量基準で0(過硫酸塩開始剤が用いられる場合)乃至約0.3重量%であればよい。乳化剤の低レベ

任意の非イオン性または陰イオン性乳化剤を単独若しくは組合わせて使用することができる。非イオン性タイプの乳化剤の例には、terti-オクテルフエノキシエチル-ポリ(39)-エトキシエタノールおよびニルフェノキシエチルポリ-(40)エトキシエタノールがある。陰イオン性乳化剤の例には、硫酸ラウリルナトリウム、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム、terti-オクテルフエノキシエトキシポリ(39)エトキシエチル硫酸塩、ナトリウム塩がある。

一定の段階において生成されるポリマーの分子量は100,000(もし、連鎖移動剤が使用される場合は、これ未満)乃至数百万粘度平均の範囲にあればよい。上述したポリエチレン的不飽和モノマー0.1乃至20重量%が酸性ポリマーの製造に用いられる場合、架橋が生ずるか、否かによつて分子量は増加する。ポリエチレン的不飽和モノマーの使用は、多段階ポリマーがコア用膨潤剤で処理される場合、コアポリマーが溶解する傾向を減少する。たとえば、50,000以下乃至約

ルを維持しながら乳化重合を行うことにより、ポリマー生成の継続的段階は最も新しく形成されたポリマーを、先行の工程または段階から得た現存する分散ポリマー粒状体上に堆積させる。概して、乳化剤の量は個別のモノマー系にとつての臨界的ミセル濃度に相当する量よりも低く保つべきである。しかし、この限定は好ましいものであり、かつ一元懸様性生成物を生成するものであるといえ、或る種の系において乳化剤の臨界的ミセル濃度は、好ましくない或いは過剰な数量の分散ミセルまたは粒状体の生成を伴うことなく、幾分過剰であつてもよいことが見出されている。乳化剤の濃度を低く保持することは、重合の各種段階中のミセルの数を制御し、その結果各段階における引抜いて生成されるポリマーの堆積が、前の段階で生成される分散ミセルまたは粒状体に対して生ずるという目的のためである。しかし、先に指摘したように、重懸様性生成物は1種以上の後のモノマー供給物中に乳化剤または表面活性剤を含むことによつて得ることができる。

20,000程度の低い部分の範囲内の分子量を有する酸性ポリマーの生成を望む場合には、ポリエチレン的不飽和モノマーを回避し、かつその代りに連鎖移動剤を0.05乃至2%以上用いることにより行ひのが最も現実的であり、また前記連鎖移動剤の具体例には低級アルキルメルカプタン、たとえば第2ブチルメルカプタンがある。単一段階法または数段階を包含する方法かによつて得られた、懸含有コアポリマーは、非膨潤状態の直径で約0.05乃至約1.0、好ましくは0.1乃至0.5、より好ましくは0.2乃至0.5ミクロンの平均直径を有している。もし、芯が種ポリマーから得られれば、後者が酸性基またはマーを含むか否かによつて種ポリマーは、0.03乃至0.2ミクロン直径の範囲内の平均寸法を有することが可能である。

酸性芯が得られた後、乳化重合の引続く段階が行われて、酸性コアポリマー粒状体またはミセル上にさらポリマーを形成する。これは、芯の形成が完了し、若しくは分散コア粒状体を含有する反応媒体をもう一つの反応容器に移した、同一の反

応容器中で行うこともできる。重懸様性生成物を所望しない限り、通常乳化剤を加えることは必要であるが、さやを形成するための成るモノマー／乳化剤系において、反応媒質内にガムまたは凝固物を生成する傾向は、先に形成された芯粒状体上に形成されたポリマーの堆積に対する損失無しに、さや-生成モノマー重量基準で、乳化剤約0.05乃至約0.5重量部の添加により減少若しくは阻止せしめることができる。

酸性コア粒状体上にさやポリマーを形成するために用いるモノマーは、コア製造用の前述した任意の非イオン性モノエチレン的不飽和モノマーであればよい。任意の生成コポリマーにおける使用モノマーならびにその相対的割合は、それにより形成されるさやが酸性コア用水性または気体状揮発性塩基膨潤剤に対し可浸透性であるが、永久塩基に対しては浸透性ではないようにすべきである。それらの疎水性にも拘らず、極端な非極性或いは低極性モノマー、すなわちステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、エチレン、塩化

ビニルおよび塩化ビニリデンは、単独（さや形成の第1段階を除く）若しくはリスト中の、より高極性モノマー、たとえば酢酸ビニルとの混合物の状態で有用である。さや製造用モノマー性混合物は、約10重量部まで、しかし好ましくは5重量部を超えない酸性モノマー、たとえば芯製造用に前述したモノマー性酸の1種類を含んでいてもよい。しかしながら、さやポリマー内の酸の割合は、芯ポリマー内のその割合の殆どを超えるべきではない。酸性モノマーの含有量が、2つの機能、すなわち最終連続ポリマー分散の安定化ならびにさやのコア用揮発性塩基膨潤剤に対するさやの浸透性を確実にするもののいずれかまたは双方に役立つものである。

さやポリマーを形成するために堆積されたポリマーの量は通常、さやポリマーが単一の段階または複数の段階において形成されるか否かによる非膨潤状態（すなわち、pHを約6またはそれ以上にするための凡ゆる中和前）において多段階ポリマー粒状体の全長寸法が約0.07乃至約4.5ミクロ

ン、好ましくは約0.1乃至約3.5ミクロン、より好ましくは約0.2乃至約2.0ミクロンとなるようにする。非膨潤状態において、合計重量に対する芯重量の比は平均で1:4乃至1:10.0、好ましくは1:3乃至1:99、好ましくは1:7乃至1:49である。拡大され、膨潤した粒状体から水および揮発性塩基、たとえばNH₃を揮発させた後、微小空隙をその中に形成し、その粒状体の全容量に対する空隙容量の比を平均で約5%乃至95%、そして好ましくは少なくとも15%とする。一般に各粒状体中に単一の空隙が形成される。

酸性芯を含有する多段階不均質粒状体ポリマーは、さやを浸透し、かつ芯を拡張する水性塩基性膨潤剤を作用させることによつて膨潤し、その拡張はさやの内周辺の孔への芯の外周辺の部分的併合ならびにさやおよび完全な粒状体全体の部分的拡張または膨張を含んでいても構わない。乾燥により膨潤剤が除去されると、芯の収縮が微小空隙を発展させるようになり、その範囲はさやが以前の寸法に回復するについての抵抗性に依るのであ

る。適切な、酸含有芯用膨潤剤はアンモニア、水酸化アンモニウム、または揮発性低級脂肪族アミン、たとえばトリメチルアミンおよびトリエチルアミンである。

さやのモノマーは比較的穏やか乃至高いガラス転位温度を有するさやポリマーを生成するために選択可能である。低ガラス温度、すなわちそのT_gが50℃未満、たとえば-40°乃至+23℃であるような場合、そのポリマーは水性媒質、たとえば室温で使用される水-ベースペイントを含む各種塗料組成物であつて、何時でも要すれば揮発性塩基によつてpHを少なくとも6乃至10に調節することによる少なくとも部分的中和を伴う該組成物用シクナーとして特に有用であり、かつこの状況において、該組成物を膨潤または非膨潤状態（かつ何時でも要すれば揮発性塩基によりpHを少なくとも6に、かつ約10まで上げる継続的調整を伴つて）バインダーの部分として組成物中に配合すれば、該組成物は特に有用であり、また前記バインダーは微小空隙含有状態において、その被膜

を乾燥することにより膨潤多段階ポリマーをセツトする特性を有するものである。Tiは見掛けの第2次転位温度または屈曲温度であり、これは温度に抗する横弾性係数をプロットすることによつて見出されるものである。横弾性係数および転位温度を決定するのに便利な方法はI.ウイリアムソンによつて「ブリテイッシュ・プラスティクス (British Plastics)」23、87~90、102 (1950年9月)に記載されている。ここで用いられるTi値は300 kg/cm^2 と決定される。

本明細書の他の場所でも示されるように、芯は、特に被膜形成ラテックス用には、計算上若しくは測定された芯Tiにより、または芯ポリマーがポリ不飽和モノマーによつて架橋されていることにより示されるように比較的硬質であることが好ましい。芯の硬度(または軟硬度)の有用限界はアクリル酸ブチル40%未満(Tiは -50° および -55° 間)が使用されるものであり、若しくは同一のコモノマー配合を用いる場合、比較し得るTiをもたらす均等モノマーの量を超える量を用いないこ

も約6、好ましくは約7.5乃至10に確保するに足る弾塑性塩基をその中に有し、それにより酸性ヘテロポリマー分散粒状体の少くとも部分的中和を保証するものであるペイントおよび他の水ベース塗料組成物を一般に製造するこの種の組成物においてバインダーの全部または部分として使用することができる。アクリルポリマーラテックスの製造において、セルロースエーテル、たとえばヒドロキシエチルセルロースを加えてエマルジョンポリマー分散液を安定させ、かつ塗料組成物の濃縮化を助けて刷毛やローラー等による塗布のために適切な粘度とすることはプラクティスであつた。この種のエーテルは水溶性なので、その添加量は注意深く限定されねばならないか、それできなければ塗装被膜が極端に感水性となる。

この種の組成物中のバインダーまたはその一種として本発明に係るヘテロポリマー分散液を使用することはセルロースエーテルの必要性を減少し、かつより大きな高せん断(すなわち、所謂ICI)粘度と共に実用レベルの低せん断粘度、すなわち

とである。その結果、アクリル酸ブチル40%およびメタクリル酸メチル60%から成るコポリマーについての計算上のTiは約20℃である。アクリル酸ブチルの代りにアクリル酸エチルを用いると、アクリル酸エチル60%およびメタクリル酸メチル40%から成るコポリマーは計算上のTi約17℃を与える。勿論酸性モノマーはより高いTiをもたらす。異つたモノマー組成物が用いられる場合、特に架橋剤と共に用いられる場合、この経験法は常に厳密に適用可能なものではない。しかしながら、これは有用なガイドラインである。

シツクナー

本発明のヘテロポリマーの分散液は、水性塗料組成物、たとえばビニル付加ポリマーラテックスに基づいた水ベースペイントであつて、米国特許第2,795,564号の譲渡有アクリルエマルジョンコポリマー分散液および先行技術の部分として述べられているポリ酢酸ビニル、ブタジエン-スチレンラテックスを含むものにとつて有用である。本発明のヘテロポリマーの分散液は、pHを少くと

「静止状態」粘度を提供し、その結果貯蔵におけるような放置の間の定着は程良く遅延する。高せん断粘度の増加は塗装の間中、より広範囲を確保し、かつ減少した量の水溶性セルロースエーテルは水分に対するより大きな抵抗性をもたらす。

さやのTiが塗装の周囲温度付近またはそれ以下であるヘテロポリマー分散液を含有しているこの種の塗料組成物を塗布することにより芯/さや粒状体は、米国特許第2,795,564号中に説明されるように、乾燥によつて連続的、合着性被膜を形成する。もし、この種の組成物の唯一のバインダーが、さやのTiが塗装温度以上である本発明のヘテロポリマー分散液であれば、塗料の層は非合着性ポリマー粒状体の層まで乾燥する。この場合、合着性被膜は塗膜層を、乾燥中または乾燥後短時間バインダーのTiを超える温度とすることにより得ることができる。本発明に係るヘテロポリマー分散液は優勢な量の他のポリマー分散液、たとえば塗装の周囲温度より低いTiを有する上記米国特許に係るアクリルポリマーと混合することができ、

一方ヘテロポリマーのさやが周囲温度より上の T_i を有している。この場合、ヘテロポリマーは塗装の間、レオロジー変性剤として機能し、かつヘテロポリマー分散液の芯中の微小空隙の形成によつて乳化作用を提供し得るものである。

室温または周囲温度で塗装すべき水ベースペイントの場合、好ましくは T_i 25℃またはより低い値を有する塗装条件下で被膜を形成するアルカリ膨潤性芯およびさやを有する粒状体のヘテロポリマー分散液を、当該技術状態 (state-of-the-art) におけるペイントを超える実質的に改良された塗装性能を備えたペイントに処方することができる。当該技術状態ラテックスバインダーを用いた場合は、可成りの量の水溶性または高度に水膨潤性のシツクナーを使用してペイント系に必要なレオロジーを付与せねばならない。特に、バインダーおよび顔料を、ガロン当りのペイント価格を引下げるために減少させてある低品質ペイント配合においては、例外的に大量のシツクナーを要し、かつ如何なる条件下でも所望のペイントレオロジーを

達成することは困難となる。

アルカリ膨潤性芯と共にフィルム形成さやを有するヘテロポリマーは、その性状により、該ヘテロポリマーをアルカリ、特にアンモニアまたはアミンと接触させると、水を粒状体の中心に吸収する。エマルジョンポリマー粒状体の中心に吸収された水はペイント系から本質的に除去され、かつポリマー粒状体内に「陰栖」していると考えられる。ペイントがこの種の水膨潤性粒状体と共に処方されると、ただ単に粒状体の外側の水を濃縮すれば足りるので、可成り少量のシツクナーを要することになる。その結果、ペイントは、過剰レベルの水溶性または水膨潤性シツクナーを使用することなく、優れたレオロジー的性能をもつて処方することができる。これらの水溶性または水膨潤性シツクナーは、ペイント被膜の水-および/またはアルカリ-抵抗性を減じるので、得られたペイント被膜のこれらの性能において改良が得られるものである。

さやに入れたアルカリ可膨潤性ポリマー分散液

(EASPs) として言及することのできる本発明の被膜形成用シツクナーは、中和した場合、特に膨潤前に粒径0.2 或いは0.3 乃至1 ミクロンを有する場合、低せん断においては高粘度をもたらさない。中和および膨潤は分散した粒状体の容量および寸法の増加を生じ、かつ連続相の容量を減少し、こうして粒状体の集合、増加した高せん断粘度 (ICI 粘度) および最終的ゲイラタンシーを付与する。低せん断粘度は、連続相の減少に起因して若干増加するが、これは主要な効果ではない。低せん断粘度が顕著 (1000 cps より大) となる以前に分散液は膨張性となる。この効果は、また粒径の函数である。

米国特許第3,875,099号におけるような0.15 ミクロン直径および以下の小粒状体分散液の膨潤は顕著な低せん断粘度を付与するものと期待される。これは多分、不完全なさや包囲および連続相に対する酸の曝露に起因するものと思われる。

増加した容量の固形物に由来する高せん断粘度

の発展は、被膜形成体を増加することによりペイントにとつて有用である。

適切にさやに入れられた場合、さや入りアルカリ膨潤性芯はアルカリ金属塩基で滴定されない (約1時間および室温の通常分析条件下の滴定)。アルカリ金属塩基 (NaOH, KOH) に対する9.5 というような高pHの長期間 (1日以上) に亘る若しくは高温における曝露により、若干の芯酸、特に軟質さやについては滴定することが可能である。しかし、EASPs は NH_4OH または有機塩基によつてより短い時間、室温において容易に滴定され、かつ水を吸収して膨潤する。

完全にさやに入れられていない場合 (たとえば、米国特許第3,875,099号) には、水性相濃縮 (多分ポリマーの溶液による)、顕著な低せん断 (ブルックフィールド) 粘度、および分散液のフロキュレーションが生ずるように思われる。

さや入り可膨潤性ポリマーは NH_4OH で中和することにより分散容量固形物を増加させる能力をもたらし、かつさや入り酸が、セメント接着性基体

若しくは洗浄溶液からのアルカリ金属塩基により攻撃を受けることない被膜または塗料（乾燥時に）を与えるものである。

乳白剤

微小空隙の形成のためには、モノマーを選択し、かつさや製造段階におけるそれらの相対的比率を選択して、 T_i 少くとも 25°C 、かつ好ましくは 50°C および 100°C 間にあるものを有するさやポリマーを製造するようにするのが好ましい。この場合、膨潤および引続く膨潤剤の除去が微小空隙の形成ならびに保持にとつて有利である。膨潤は T_i に対応する温度または若干それよりも上の温度において行われ、さやを介する膨潤剤の急速浸透が有利であつて、これにより芯を膨潤し、かつさやを軟化することで、さやによる束縛に抗して芯に拡張のより大きな自由を与える。膨潤剤による所望の程度に達した拡張の後、その拡張した粒状体をその T_i 未満の温度に冷却してさやを固定し、次いで低温度で乾燥することにより粒状体から膨潤剤を（少くとも部分的に）除去する。これによつて粒

状体の芯内に微小空隙が形成されることになる。微小空隙を得るための最良の結果にとつては、芯から水を急速に除去することが重要である。高湿度における緩慢な乾燥が微小空隙生成を決定づける。

もう一つの好ましい実施態様において、さやは芯ポリマー製造用に前述したものの内の1種の如きポリエチレン的不飽和モノマーを混合物中の合計モノマー基準で約1乃至50重量%、さや形成に用いられるモノマー混合物中に包含させることにより架橋されている。さやの架橋は、さやをより構造的に安定させるのに役立ち、その結果膨潤剤の除去による膨潤粒状体の乾燥により膨潤芯の収縮がその内部に微小空隙を生ずるが、さやは隘路に抵抗するので、形成された微小空隙は基本的に粒状体内に保持され、またこの粒状体は本質的に球形状のままである。架橋したさやの形成を含む一方法は、さやの架橋相を重合する工程の直前に該含有芯の中和によつて分散ポリマー粒状体を膨潤させること、若しくはこの段階の完了前に、

その中のポリエチレン的不飽和モノマーの含有量がそこで使用されるモノマー混合物の約5重量%以上であれば、最後に述べた段階が膨潤粒状体に対して逆行され、かつ空隙が膨潤剤の引続く除去に対して生成される場合、その構造の保持にとつて有利である。

さやが架橋されている、この最後に述べた実施態様において、この架橋は単一のさや形成段階或いはポリエチレン的不飽和架橋性モノマーが最初のさや形成モノマー混合物からは排除されているが、最後の段階、たとえば第2または第3段階において用いられているモノマー混合物中には含まれている多段階さや形成法を利用することにより行うことができる。たとえ、この多段階法においても、架橋が酸性芯および周囲さや間の界面において屢々生ずるといふのは顕著なことであり、その結果さやの拡張した構造は、芯からのアンモニウムまたは他の膨潤剤の除去により保持されるようになり、それによつて芯内の微小空隙の発達に有利となる。

前記の米国特許第2,795,564号に述べられているように、本発明に係る多段階芯-さやポリマー分散液は水性塗装および含浸組成物用の濃縮剤として有用である。また、これらの分散液は乳白剤として、この種の組成物中で、顔料様物質および/またはそれらのエクステンダーの補填物或いは置換物として有用である。これらの目的のために、芯-さやポリマーから成る水性分散液を直接塗装および/または含浸用組成物に添加することができる。選択的に、その芯を膨潤させた後、逕過またはデカンテーションにより分散液から芯/さやポリマーを分離し、次に膨潤剤を、微小空隙が個々のポリマー粒状体または顆粒体中に形成かつ保持されるような条件下の乾燥または揮発によつて膨潤剤を除去してもよく、この場合ポリマー粒状体は多少自由流動性を有しているため、それらを使用に先立ち包装、販売かつ貯蔵または貯蔵粉末は、もし芯/さや粒状体のさや成分が有機溶媒に可溶でなければ、有機溶媒をベースとし

た塗料の形で使用することもできる。

一つの変型において、50℃或いは以上のTiを有する酸性芯／さやポリマーおよび／または架橋したさや層は、Ti約17°乃至20℃以下を有する外方非架橋の比較的軟質の被膜形成層を備えることができてEASP[®]をもたらし、その結果これら粒状体の外表面は、正常室温における乾燥によつてその接触部において互いにおよび／またはTi室近付または以下である主バインダーポリマーと合着する。粒状体が硬質（特にTiが少くとも50℃乃至100℃）のさや層を含んで成る場合、非架橋の比較的軟質の外層は50℃未満のTiで、それは硬質層のTiよりも少くとも10℃、好ましくは20℃低くあるべきである。この実施態様は、芯／さやポリマーが周囲温度または焼付工程に続く幾分高い温度で塗装されたとき、バインダーの一部として機能し得る工業用塗料および水ベース家庭用ペイントにとつて有用である。前述したように、アンモニアまたは低級アミンによる膨潤は、揮発性塩基による浸透の助けを借りながら充分に

さやを拡張させるために一般にポリマー分散液の加熱を要する。架橋されたさや層が包含される場合、揮発性塩基による膨潤は架橋性モノマー混合物の重合の完了に先立つて行われる。

Tiの重要性に加えて、被膜形成EASP[®]のMFTが重要である。MFTは、塗料が乾燥される際のラテックス粒状体の最低被膜形成温度であり、かつそれは以下の変更を伴つた「レジン・レビュー（Resin Review）」16巻、No.2（1966）中に記載された方法により決定される。従来のラテックスのMFTは、温度勾配棒（Temperature gradient bar）上に堆積された薄膜について非常に容易に視覚的に固定される。それは、被膜のクラックが停止する温度であり、そして被膜は連続的かつ透明になる。しかし、本発明のラテックスに関しては、堆積被膜は全温度範囲に亘りクラックの完了について比較的無関係である。温度勾配棒の高温端に向かつて進行する場合は、均一組成物の単純熱可塑性粒状体の場合のように、ラテックスは不透明被膜から半透明被膜、透明被膜へという何ら

の転位を視覚的に示さないかも知れない。従つて、視覚的観察は、金属スパチュラの刃のような鋭い器具で堆積された被膜を掻き落とすことによつて増加され、そこで堆積された被膜が良好な強度および完全性を成就する温度を決定する。これによつて、半透明被膜から透明、連続的な被膜への転位が生ずる温度をより明確に同定することができる。これは付加コポリマーのTiによつて影響されるばかりでなく、またポリマー組成物および他の成分、たとえば、もし用いられる場合は、可塑剤または合着剤、水による可塑化効果等により影響されるものである。ペイントに対するこの種の添加物はこのようにして、周囲温度よりも高いTiを有し、所望温度における被膜形成を行う殻を生成する。課程についてのMFTは本発明の可合着性被膜形成特徴に関してのみ重要であり、一方外殻が非被膜形成性である特徴に関しては重要ではない。

更にビニルまたはアクリルポリマーラテックスを基礎とする水ベースペイント或いはビニルまたはアクリルポリマーの水溶液にとつて有用なのは

従来用いられて来た乳白性顔料、特に二酸化チタンから成る顔料の全部または一部を置換することであり、本発明の微小空隙含有粒状ポリマーは、熱可塑性タイプの樹脂形成縮合生成物、たとえば尿素-ホルムアルデヒドおよびメラミン-ホルムアルデヒド、および他の縮合物、たとえば水分散性アルキド樹脂を含むフェノールプラストおよびアミノプラストを包含する他の塗料系においても同様な目的のために使用できる。さや形成成分の選択は上に示したように、本発明のヘテロポリマーに対し濃縮化作用を付与するものである。更に、優勢な割合の微小空隙含有大顆粒（large mode）および相対的に小割合の小顆粒（small mode）を有する本発明の多元顆粒性ヘテロポリマーは、主たる大顆粒の乳白化作用にのみ役立つばかりでなく、小顆粒による接着促進作用もまた、提供するものである。

本発明を例示するものである以下の実施例においては、特に明記しない限り部およびパーセントは重量によるものであり、温度は摂氏を示すもの

である。

実施例 0

種ポリマーの乳化重合

a) 撈形攪拌機、温度計、窒素入口および還流冷却器を備えた5ℓフラスコを用いる。脱イオン水(2900g)およびスルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム5.5gをフラスコ中、窒素雰囲気下撈拌しながら78℃に加熱する。モノマーエマルジョンは脱イオン水266g、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.40g、アクリル酸ブチル416g、メタクリル酸メチル374gおよびメタクリル酸10.4gから調製する。モノマーエマルジョン50gをフラスコに添加し、次いで水10ℓに溶解した過硫酸アンモニウム3.0gを添加する。15分後、残りのモノマーエマルジョンの漸進的供給を16g/分で開始する。温度は85℃に上昇させ、かつモノマー添加の間中その温度に保持する。モノマー添加完了15分後、反応混合物を冷却する。55℃で、1-ブチルヒドロペーオキシド(70%)1.0ℓおよび20gの

水に溶解したスルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウムを添加する。25℃で、28gアンモニウム水を添加する。生成物は100-メッシュのスクリーンを介して通過し、そしてこのものはpH9.5、合計固形分19.6gおよび平均粒子直径0.06ミクロン(光散乱)を有している。

b) より大きな種ポリマー分散液は、フラスコに対する最初の供給において、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウムの量を2.0gに減少させるだけで、後は同一の方法によつて調製する。生成物はpH9.4、合計固形分19.5g、かつ平均粒子直径0.095ミクロンを有している。

実施例 1

A. 5ℓ丸底フラスコに撈形攪拌機、温度計、窒素入口および還流冷却器を備える。窒素雰囲気下のフラスコ中で84℃に加熱した脱イオン水2115gに、水25g中に溶解した過硫酸ナトリウム4.2gを添加し、引続き実施例0、パートb)のアクリル種ポリマー分散液(固形分19.5g、平均粒子直径0.095ミクロン)62gを添加す

る。脱イオン水235g、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.8g、メタクリル酸メチル490g、メタクリル酸210gおよびジアクリル酸エチレングリコール3.5gから成るモノマーエマルジョンを3時間に亘り、85℃でケトルに添加する。モノマー供給の完了後、分散液を85℃に30分間保持し、25℃に冷却し、かつ通過して凝固物を除去する。通過した分散液はpH2.3、固形含量22.4gおよび平均粒子直径0.35ミクロンを有している。分散液の希釈した試料をアンモニアでpH10に中和する。光学顕微鏡による試験の結果、平均粒子直径は0.8ミクロンで、これは12容量倍程度の膨潤化に相当することが見出されている。

B. 撈拌された反応ケトル中で85℃に加熱された水80部に、過硫酸ナトリウム0.07部を加え、次いで上述パートA)(固形ポリマー1部)のポリマー分散液4.5部を添加する。メタクリル酸メチル18部を1時間に亘り、温度を85℃に保持しながら添加する。温度はモノマーの98%

以上が反応するまで85℃に保持する。光学顕微鏡により検査したところ、生成物分散液は平均直径1.0ミクロンを有する個々に球形の粒状体から成り、このものは、パートA)において得られた芯の周りに層またはさやとしてポリメタクリル酸メチルが形成されているものであることが見出されている。

分散液の試料を0.5N水酸化カリウムを用いて電信滴定で滴定した結果、滴定曲線には如何なるカルボン酸も見出されていない。同様な滴定の結果、パートA)の第1段階ポリマーは全ての理論的カルボン酸(固形ポリマー3.5meq/g)の存在を示している。メタクリル酸メチル重合後の、酸のゼロ・タイター(titer)は第1段階芯Aが第2段階、すなわちパートBの生成物により良好に包まれていることを示している。

C. パートBの2段階ポリマーの試料を当量の(固形ポリマー0.18meq/g)水酸化アンモニウムで中和する。24時間後、平均粒子直径は依然として1.0ミクロンであり、殆ど若しくは全く膨

洞は起らない。中和した分散液を1時間95℃に加熱し、そして室温に冷却する。次に平均粒子直径は1.15ミクロンであることが見出され、膨潤の生じたことが示されている。膨潤および非膨潤の2段階分散液の試料を乾燥するまで蒸発させる。乾燥粉末を炭化水素油($n_D=1.51$)中に浸漬し、そして光学顕微鏡で検査する。非膨潤粒状体は、ポリマーと油間の屈折率差が非常に小さいので殆ど視認不能である。これと反対に膨潤粒状体は粒状体の内側に空隙を有しているので、平均直径0.8ミクロンを伴い、暗色の円環を示す。そして空隙の周りのポリマー殻は不可視である。膨潤前後の乾燥2段階ポリマーの透過電子顕微鏡写真を撮ると、非膨潤粒状体は、ポリマーによる電子ビームの吸収に起因する暗色のシルエントとして現われ、一方同一条件下の膨潤粒状体は、空隙によつて電子が吸収されないで、その中心に光点を有している。

同様な方法で、パートBからの2段階ポリマーの試料は等量のトリエチルアミンで中和され、か

51

膜の光散乱は被膜内の空隙に起因するものである。その空隙は光学顕微鏡で観察可能であり、平均空隙直径は0.8ミクロンである。

実施例3～5

一連の2段階ポリマーを、第1段階として、実施例1、パートAにおいて調製したポリマー分散液を用いて生成する。第2段階は、メタクリル酸メチル18部の代わりに第1表に示すモノマーの部を使用して実施例1、パートBの方法によつて重合されるものである。2段階ポリマー分散液は、実施例1、パートBにおけるように光学顕微鏡および滴定によつて、さや化について検査される。滴定結果は、2段階ポリマーの全組成物から計算された理論的弱酸(カルボン酸)滴定量の百分率として第1表に示される。2段階分散液はアンモニアで処理され、かつ実施例1、パートCにおけるように加熱され、そして空隙形成性について同一実施例におけるように検査されている。その結果は第1表中に示されている。

53

特開昭56-32513(14)

つ95℃に1時間加熱される。試料は加熱により膨潤し、そして空隙を生成し、これは乾燥後にも残存する。

実施例2

実施例1(固形分1部)のパートCからのアンモニア-膨潤ポリマー分散液と、市販のアクリル被膜形成ラテックス(「ロープレックス(Phoplex) AC-64」(商標)固形分3部)との混合物を乳白度チャート(型式5C、ザ・レネタ・カンパニー(The Leneta Company))上に引きおろす。乾燥被膜(厚み1.0ミル)は白っぽい。クベルカームンク(Kubelka Munk)散乱係数(S)はP.B.マイトンおよびA.E.ジエイコブスン(オフィシャル・ダイジェスト(Off. Digest)1963年9月、P. 871~911)の方法によつて決定され、そしてこの場合0.4/ミルであることが見出されている。比較のために、実施例1のパートBにおいて得られた非膨潤2段階ポリマーを同一方法による被膜中に配合する。乾燥被膜は透明である($S=0.0$ /ミル)。膨潤2段階ポリマーを含有する被

52

第1表

2段階ポリマー
膨潤前

実施例	モノマー ¹ (部)	外観 (顕微鏡)	理論的弱酸 滴定量%	微小空隙 形成 ²
3	4 MMA	合格	2	有
4	12 S + 6 AN	合格	0	有
5	18 i-BMA	合格	0	有 ³

- MMA=メタクリル酸メチル
S=ステレン
AN=アクリロニトリル
i-BMA=メタクリル酸イソブチル
- 95℃で膨潤の後、25℃で乾燥
- 若干陰没した粒状体

実施例6

同一の組成を有する、一連の2段階ポリマー分散液であるが、粒径を変化させたものを実施例1AおよびBの方法により調製する。第1段階の組成物は実施例1Aと同一であり、一方第2段階に

54

おける組成物は第1段階ポリマーの各部についてメタクリル酸メチルは2.4部、メタクリル酸イソブチル1.2部およびメタクリル酸0.4部である。実施例1Aの重合について異つた寸法を有する当初種を過ぶことにより粒径を変化させる。2段階ポリマー分散液は、実施例1のパートCにおけるように、アンモニア処理によつて膨潤される。膨潤2段階ポリマーの平均粒子直径および乾燥後の膨潤粒状体の空隙直径は顕微鏡法によつて決定される。膨潤ポリマー分散液は市販のアクリルラテックス（「ロープレックスAC-64」（商標））と混合され、かつクベルカームンク散乱係数は実施例2に記載されるように、乾燥被膜について測定される。同一混合物から成る厚（50ミル）被膜注型材料は、同一のアクリルラテックス（再びアクリルラテックス固形分3部に対し2段階ポリマー固形分1部）を伴う非膨潤2段階ポリマーの混合物から成る注型材料と共に調製される。厚被膜注型物の密度は、シリコン油中の浮力により測定され、そして膨潤2段階ポリマー（従つて微

小空隙を有する）を含有する被膜および非膨潤2段階ポリマー（微小空隙を有しない）を含有する被膜間の密度における差から、被膜中の微小空隙の容量が計算される。各膨潤2段階ポリマープレンドについてクベルカームンク散乱係数は微小空隙の単位濃度に調整され、この結果は第Ⅱ表に示される。被膜内の空隙容量の百分率は1.7～4.5の範囲に亘っている。空隙の単位濃度当りの散乱係数は、ロス（Ross）のプラスチック母体内の球形気泡の散乱効果についての理論的計算（Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 13, p.45～49（1974））と一致して、平均空隙直径約0.22ミクロンにおいて最大値を通過する。

第Ⅱ表

平均粒子 直径(ミクロン)	平均空隙 直径(ミクロン)	アクリルラテックス被膜		
		S/ミル	被膜中 空隙%	S/ミクロン/ 単位濃度
00.28	0.13	0.04	1.7	0.10
0.41	0.20	0.16	2.0	0.32
0.45	0.22	0.21	2.1	0.39
0.50	0.26	0.23	3.7	0.25
0.56	0.30	0.18	3.0	0.24
0.63	0.33	0.18	3.9	0.24
0.78	0.40	0.25	4.5	0.22
0.94	0.46	0.23	4.5	0.20

実施例7

実施例1、パートBの方法を、実施例3の膨潤2段階芯-さやポリマー上に、スチレンおよびジビニルベンゼンの混合物から成る第2段階の架橋ポリマーを堆積するために用いる。実施例3のポリマー分散液の使用量はポリマー固形分10部と共にスチレン4部、ならびにジビニルベンゼン

（純度55%、市販級）4部を含むものである。最終平均粒子直径は0.8ミクロンある。膨潤粒状体を乾燥すると、空隙は平均直径0.6ミクロンをもつて形成される。

実施例7B

実施例3の膨潤2段階芯-さやポリマー上に、第2段階の架橋ポリスチレンを堆積するために実施例1、パートBの方法を用いる。実施例3のポリマー分散液の使用量は、ポリマー固形分5部にスチレンモノマー40部を添加したものから成る量である。最終平均粒子直径は1.0ミクロンである。膨潤粒状体乾燥の結果、空隙は平均直径0.6ミクロンをもつて形成される。

実施例8

実施例1Bの芯/さやポリマー分散液上に、第2段階のアクリル酸ブチル-メタクリル酸メチルコポリマーを堆積させるために実施例1、パートBの方法を用いる。実施例1Bの分散液の使用量は、ポリマー固形分19部と共にアクリル酸ブチル10部ならびにメタクリル酸メチル8部を含む

ものである。得られた芯／さやポリマーは、実施例1のパートCの方法によりアンモニアで膨潤される。膨潤分散液は25℃における乾燥により、平均直径0.8ミクロンを有する微小空隙を備えた強靱で、白っぽい被膜を形成する。

実施例9

種ポリマーとして平均直径0.06ミクロンを有する40多固形分アクリルポリマー分散液350gを用いる他は実施例1、パートAの方法により平均粒子直径0.12ミクロンを有するアルカリ可膨潤性ポリマー分散液を調製する。得られたアルカリ可膨潤性ポリマーは種として、すなわちアルカリ可膨潤性芯として、以下の3種類の重合についてさやをその上に形成するために用いられる。

- A. 実施例1、パートBの方法により固形アルカリ可膨潤性種の各1部について、モノマー20部と、メタクリル酸イソブチル35重量部、メタクリル酸メチル64部およびメタクリル酸1部から成る組成物とを反応させる。実施例1、パートCにおけるようにアンモ

ニア処理後、得られた2段階ポリマー分散液を膨潤させる。

- B. 20部の代りにモノマー24部を使用する他はAに同じ。

- C. モノマー8部のみを使用する他はAに同じ。得られた膨潤ポリマー分散液(固形分9部)を種ポリマーとして、実施例1、パートBの方法によりスチレンおよびトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TMPTMA)95/5(W/W)から成る混合物8部の引続く重合のために用いる。

3種類の膨潤ポリマーは平均粒子直径0.35~0.40ミクロンを有している。それらを実施例1、パートCにおけるように乾燥し、かつ油中に浸漬する。このように処理した3種類の試料全部が平均直径約0.25ミクロンの空隙を含んでいる。

3種類の膨潤ポリマー分散液を3種類のペイント、夫々9A、9Bおよび9Cとして処方する。対照として、同一粒径範囲(0.35~0.40ミクロン)の固形ポリメタクリル酸メチル(PMMA)

分散液を同一方法でペイントとして処方する。顔料粉砕物はプロピレングリコール140(重量)部、「タモール(Tamol)731」(商標)(無水マレイン酸およびジイソブチレンから成る50/50モル比コポリマーのナトリウム塩)47部、消泡剤「ノプロ(Nopco)NDW」(商標)2部、水40部、および二酸化チタン顔料「Ti-ピュア(Ti-Pure)R-900」(商標)868部から調製される。その顔料粉砕物を適量の上記膨潤ポリマー分散液および市販のアクリルラテックス。ベヒクル「ロープレックスAC-382」(商標)と混合すると、乾燥ペイント被膜は二酸化チタン14容量部、上記膨潤ポリマー分散液25容量部、およびバインダー61容量部となる。「テクサノール(Texanol)」(商標)を被膜台着剤としてペイント(固形「ロープレックスAC-382」に対し5%)に添加する。そのペイントを乳白度チャート上に流下させ、かつ散乱係数を乾燥被膜(1ミル厚さ)について実施例2におけるようにして決定する。結果(第Ⅱ表)は、二酸化チタン

14容量部のみで顔料処理した対応するペイントと比較して、固形PMMAは散乱係数に0.5ミル⁻¹を加え、膨潤試料Aは同一に寄与し、試料Aよりも、よりポリマーをさやに包んでいる膨潤試料Bは0.7ミル⁻¹と貢獻し、これに対しAまたはBよりもより少くポリマーをさやに包んでいる試料Cは1.2ミル⁻¹となることを示している。従つて試料Cが最も良好な乳白剤である。

第Ⅱ表

試料	S/ミル	S/ミルにおける差異 (TiO ₂ のみと比較)
9A	6.1	0.5
9B	6.3	0.7
9C	6.8	1.2
PMMA(固形)	6.1	0.5
なし(TiO ₂ 14容量部のみ)	5.6	—

以下に、芯組成物の変化についての付加的実施例を示す。これらの場合において、本発明の非被膜形成不透明顔料模倣が利用されている。

実施例10 高さヤ／芯比(84/1)

ステレンの量のみを80部に増加して実施例7Bを反覆する。最終平均粒径は1.2ミクロンであり、かつ乾燥粒状体は平均直径0.6ミクロンを有する空隙を含んでいる。

実施例11 ポリ(塩化ビニル)さや

ポリ(塩化ビニル)の付加的段階を、実施例3の膨潤2段階、芯／さやポリマーに施すために実施例1、パートBの方法を用いる。ステンレス鋼の圧力反応器を使用する。実施例3よりのポリマー分散液の使用量はポリマー固形分5部を含有するものである。塩化ビニルモノマー50部を圧力下90分に亘りポンプで反応器に導入する。反応温度を80℃に維持する。最終平均粒子直径は1.0ミクロンである。乾燥粒状体の平均空隙直径は0.6ミクロンである。

実施例12a~12i

実施例0の一般処方により調製された3種類の異なった寸法の種ポリマーを用いて、一連の9種類から成るアルカリ可膨潤性芯ポリマー分散液を調

製した。それらのアルカリ可膨潤性ポリマーについて2種類の基本的方法を用いた。すなわち、それは酢酸ビニルを含有するそれらポリマーについてのレッドックス処理および酢酸ビニルを含有しないポリマーについての熱処理である。

レッドックス処理…5ℓフラスコに撹拌機、温度計、窒素入口および還流冷却器を装備した。脱イオン水(2700ℓ)、酢酸0.8ℓおよび硫酸第一鉄7水和物0.030ℓを窒素雰囲気下75℃に加熱した。過硫酸ナトリウム(0.8ℓ)およびスルホキシランホルムアルデヒドナトリウム0.8ℓをケトルに添加し、引続いて種ポリマー分散液(量は表中に示されている)を加える。(合計混合モノマー800ℓ、水275ℓ、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム2.0ℓおよび酢酸ナトリウム3.2ℓから調製した)モノマーエマルジョンを2時間に及ぶ期間に、水100ℓ中に溶解した過硫酸ナトリウム2.4ℓの同時供給および水100ℓ中に溶解した硫酸水素ナトリウム2.4ℓの同時供給と共に、反応温度を71~73℃に

維持しながらフラスコに添加した。供給が完了したとき、温度を71~73℃で15分間保持し、次いでフラスコを冷却した。55~60℃において、1-ブチルヒドロペルオキシド1.6ℓをフラスコに添加し、次にスルホキシランホルムアルデヒドナトリウムを水100ℓ中に溶解した。

熱処理…上記レッドックス法について用いられた同一の反応装置に、脱イオン水2900ℓおよび過硫酸ナトリウム4.0ℓを添加した。ケトルおよび内容物を窒素雰囲気下82℃に加熱し、次いで種ポリマー分散液(量は表中に示されている)を添加した。(合計混合モノマー800ℓ、水275ℓおよびスルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム2.0ℓから調製された)モノマーエマルジョンを2時間に及ぶ期間に亘り反応温度を80~82℃に維持しながらフラスコに添加した。モノマーの添加が完了したとき、温度は、分散液を室温に冷却するに先立つて、80~82℃で30分間維持した。

全てのアルカリ可膨潤性分散液は100メッシュ

のスクリーンを介して通過して凝固物を除去した。分散液の固形分含量を測定し、それは19.5~20.0%であつた。平均粒子直径は自動相関分光法〔「コールター・ナノ・サイザー(Coulter Nano-Sizer)」(商標)または光学顕微鏡法により測定された。全9種類の分散液についての平均粒子直径は、アンモニウムでpH10に中和したとき測定可能な程度に増加した。9種類のアルカリ可膨潤性ポリマーの調製については表中に要約した。

実施例12のための表

実施例番号	モノマー組成物 ¹ (重量パーセント)	重合ポリマー		処理	芯生成物 平均粒子直径 ミクロン
		直結 ミクロン	(固形分子)		
12a	80 VAc/15 VC ₄ /5 AA	0.095	70	レッドックス	0.23
12b	95 VAc/5 AA	0.095	70	レッドックス	0.22
12c	95 VAc/5 Crotonic Acid	0.14	40	レッドックス	0.24
12d	80 VAc/15 DBM/5 AA	0.095	70	レッドックス	0.23
12e	79.5 EA/20 MHI/0.5 BGDMA	0.14	40	熱	0.30
12f	30 S/30 MMA/40 MAA	0.095	18	熱	0.27
12g	5 BA/75 MMA/40 AOPA	0.12	22	熱	0.40
12h	10 BA/95 MMA/80 MMA/0.5 BGDMA	0.14	18	熱	0.30
12i	5 BA/45 S/20 AN/30 MAA	0.095	18	熱	0.27

¹ VAc=酢酸ビニル、VC₄=塩化ビニリデン、AA=アクリル酸、DBM=マレイン酸ジブチル、EA=アクリル酸エチル、MHI=イタコン酸水素メチル、BGDMA=ジメタクリル酸1,3-ブチレンジアクリルモノマー-X-970、S=スチレン、MMA=メタクリル酸メチル、MAA=メタクリル酸、BA=アクリル酸ブチル、AOPA= β -アクリロキシプロピオン酸、AN=アクリロニトリル。

びメタクリル酸8%を2時間に及ぶ期間に亘り、温度を79~81℃に維持しながら添加した。温度を更に15分間79~81℃に保持し、次にアンモニア水(芯およびさやカルボン酸の全当量について1.5当量)を添加した。分散液を90℃に1時間保持し、室温に冷却し、そして100メッシュのスクリーンを介して通過した。固形分含量は19.0~19.5%であつた。

レッドックス処理…下記の例外を伴い熱処理についてと同一の処方および処理を用いた。硫酸第一鉄7水和物(0.015%)を当初ケトル供給物に添加し、かつアルカリ可膨潤性種分散液の量を固形ポリマー(分散液250g、さや/芯比8/1)50gに増加した。重合温度は59~61℃に維持した。水50g中に溶解した重硫酸ナトリウム1.0gの同時供給を利用した。この溶液5mlを、モノマー供給開始の直前にケトルに加え、そして残りはモノマーと共に添加したが、モノマー添加完了後10分で終了した。同時供給の終了後、温度は59~61℃で15分間維持し、次いでアン

実施例13a~13i

硬質アクリルさや(20BMA/78MMA/2MAA、さや)による12a~i可膨潤性芯のさや包囲。

実施例12による9種類の異つたアルカリ可膨潤性ポリマー分散液を、芯として、硬質さや組成物(メタクリル酸ブチル20%、メタクリル酸メチル78%、メタクリル酸2%)の重合に用いて芯/さや重量比を1/8乃至1/40とし、以下に示す2種類の開始法の1種類を利用した。

熱処理…攪形攪拌機、温度計、逆流冷却器、および真空入口を備えた3Lフラスコ内で、脱イオン水(1500g)、過硫酸ナトリウム2.0gおよびスルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.5gを82℃に加熱した。アルカリ可膨潤性芯ポリマー(固形分25g、分散液125g、さや/芯比16/1または10g、分散液50g、さや/芯比40/1)をケトルに添加し、次いで水135gから成るモノマーエマルジョン、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.2g、メタクリル酸ブチル80g、メタクリル酸メチル312g、および

モニアを添加した。分散液は90℃で1時間保持した。固形分含量は18.5~19.0%であつた。

光学顕微鏡法を、9種類の膨潤芯/さや分散液の平均粒子直径および空隙直径(実施例1C参照)を評価するために用いた。陰イオン交換樹脂(「アンバーライトIR-120」)を使用してアンモニアを連続相および芯から除去し、次いで分散液を電位滴定で0.5Nの水酸化カリウムにより滴定した。若干の酸カルボン酸(25~35%)が滴定されたが、芯カルボン酸の大部分または全部は滴定されず、さやによる芯の良好な包囲を示した。9種類の芯/さやポリマーを表中に要約する。

実施例13のための表

実施例番号	処 理 法	モヤ/モ比	平均粒子直径 ミクロン	平均空隙直径 ミクロン
13a	レドックス	8/1	0.43	0.24
13b	レドックス	8/1	0.50	0.35
13c	レドックス	8/1	0.50	0.24
13d	レドックス	8/1	0.45	0.30
13e	レドックス	8/1	0.58	0.37
13f	炭	16/1	0.62	0.38
13g	炭	16/1	0.90	0.55
13h	炭	40/1	0.55	0.35
13i	炭	16/1	0.67	0.35

71

いるガラス反応装置に、水30部中に溶解された過硫酸ナトリウム2.7部を添加し、次いでアルカリ可膨潤性ポリマー分散液（実施例1、パートAの方法により調製されたアクリル酸ブチル5/メタクリル酸メチル55/メタクリル酸40重量、固形分含量30%、粒子直径0.13ミクロン）80部を加えた。水57部から成るモノマーエマルジョン、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.10部、メタクリル酸ブチル43部、メタクリル酸メチル169部およびメタクリル酸4.4部を75分の時間に及ぶ期間に温度を80℃に維持しながら添加する。次に28部アンモニア水17部を加え、かつ15分後に水72部から成るモノマーエマルジョン、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.25部およびスチレン216部の添加を依然として温度を80℃に維持しながら開始した。もし出来れば、スチレンの添加は75分以内に完了する。次に水100部に溶解した過硫酸ナトリウム2部を加え、そして温度を80℃に30分間維持する。次いで水625部、1-ブチルヒ

73

特開昭56-32513(19)

実施例14 軟質酢酸ビニルモヤ

実施例1、パートAにおけるように、ただし0.3ミクロン直径および固形分37.4%（分散液28部、固形ポリマー10.5部）をもつて調製された未中和アルカリ可膨潤性ポリマー分散液の一部、水80部、水50部に溶解した過硫酸ナトリウム0.6部、および0.1%水性硫酸第一鉄7水和物5.0部をガラス容器中60℃の窒素雰囲気下で撹拌した。モノマーエマルジョン（水40部、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.07部、酢酸ビニル160部、およびアクリル酸ブチル40部）を90分に及ぶ期間に亘り、水20部に溶解した過硫酸ナトリウム0.2部ならびに水20部に溶解した重亜硫酸ナトリウム0.6部から成る同時供給物と共に温度を60℃に維持しながら添加した。最終粒径は0.60ミクロンであつた。芯カルボン酸は0.5N水酸化カリウムで全く滴定されなかつた。

実施例15 塩化ビニリデンモヤ

水730部を含み、80℃窒素下で撹拌されて

72

ドロペルオキシド1.6部および硫酸第一鉄7水和物0.15%および「パーセン（Versene）」（商標）0.10%を含有する水性溶液16部を添加する。温度は65℃に保持し、かつ水15部に溶解したスルホキシル酸ホルムアルデヒド0.2部を加え、引続き、水155部から成るエマルジョン、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウム0.1部および塩化ビニリデン234部の緩慢添加を、水47部中に溶解したスルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウム0.6部の同時供給と共に85分の時間に亘り行う。供給の完了15分後に、1-ブチルヒドロペルオキシド0.8部を添加し、次に水8部に溶解したスルホキシル酸ホルムアルデヒドナトリウム0.4部を加える。30分後、分散液を窒素に冷却し、かつ100メツシユのスクリーンを介して濾過を行う。分散液は固形分含量25.5%を有する。平均粒子直径は0.40ミクロンで、平均空隙直径は0.27ミクロンである。

実施例16

実施例1、パートAにおけるように、ただし直

74

径0.26ミクロンおよび固形分10.21%（分散液87部、固形ポリマー8.86部）をもつて調製された未中和アルカリ可膨潤性ポリマー分散液の一部をガラス反応容器内で攪拌し、かつ60℃に加熱する。次にスルホン酸ドデシルベンゼンナトリウムの23%溶液0.10部、水2部中の過硫酸ナトリウム0.068部および $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の0.1%溶液1部を添加する。下記の組成のモノマーエマルジョンを3時間20分の期間に亘り温度を60℃に維持しながら添加する。

水	20部
スルホン酸ドデシルベンゼン	
ナトリウム	23%溶液0.3部
アクリル酸ブチル	
メタクリル酸メチル	72
メタクリル酸	76
合 計	170.25部

同時に、水10部中の過硫酸ナトリウム0.4部および水10部中の重亜硫酸ナトリウム0.28部

75

水10部を希釈の目的で添加する。その他の成分および方法は実施例16のものに類似している。

計算上の非膨潤粒状体直径 0.43ミクロン

判定上の非膨潤粒状体直径 0.43ミクロン

各種の要因は被膜形成用EASPの膨潤（水分吸収）の影響を受ける。

アンモニウム-中和した被膜形成EASPの水分吸収決定の一方法において、EASPを20%固形分に希釈し、かつ水酸化アンモニウムでpH9.5に中和し、そして以下の表および本文に示されている条件にさらす。次に35gの試料をソーパル・スーパースピード（Sorvall Superspeed）遠心分離機に14,000RPMで2時間に亘りかける。上澄液を捨ててその重量を記録する。対照試料を中和せずに立て、同一の方法で粒状体間の隙間に捕捉されている水の量を決定する。（膨潤試料の隙間水分は僅かに多いので、これは近似値である。）これら2種類の上澄液重量から、膨潤粒状体によつて実際に引き離された水の量が決定され、かつ「ポリマー固形分 $\text{H}_2\text{O}/\%$ 」として表わされる。

77

から成るモノマーエマルジョンの付加的触媒を緩慢に添加する。

エマルジョンポリマーの調製に引き続き、シツクナーの水溶液を加えて固形分レベルを約50%に調製し、かつ安定性を与える。中和されたエマルジョンポリマーの粒径は0.67ミクロンである。アンモニアによる生成物の希釈した試料の中和により、粒子直径は水の吸上げに起因して約0.80ミクロンに増加する。

計算上の非膨潤粒状体直径 0.67ミクロン

計算上の膨潤粒状体直径 0.78ミクロン

仮想芯膨潤 H_2O により当初容量の10%。

実施例17

実施例11で使した0.26ミクロン直径の分散液の代りに実施例1のパートAにおいて調製された0.17ミクロン直径のアルカリ可膨潤性ポリマー分散液79.7部（固形ポリマー8.233部）を使用する以外は実施例16の処理を反復する。60℃に加熱した後、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウムの23%溶液0.17部を添加する。

76

試料のポリマーの固形分重量によつて分割される2種類の数字間の差異によりEASPに関する膨潤性の正しい読みが与えられる。

芯物質のより多くのパーセントを含有する（低芯/数比）EASPは膨潤についてのより大きい力を有することになる。室温の場合は、 $1/10$ が略倍の $1/20$ となる。膨潤は時間と共に最大にまで増加し、次いで僅かに減少する。これらの系を加熱することにより、系を速かに膨潤点に到達させることができ、これは室温では到達できない点である。

ラテックスを「アンバーライトIR-120H」で脱イオン化すれば、膨潤についての当初能力を更に改良し、かつ系を最大膨潤に到達させる。

全ての場合に、与えられた殻組成物と共に、より多くの与えられた芯物質を含有する系は、より大きな膨潤（ $1/10 > 1/13.1 > 1/20$ ）を示す。

実施例18

水分吸収に関する芯寸法の効果は明らかである。大寸法の芯はより多くの量の水を吸収することが

78

できる。しかしながら、大寸法芯の利用がペイントにとっては非実用的であるが、他の用途についてはそうではない。それは現在ペイントベヒクルとしては利用されていない極端に大きな粒径をもたらしからである。(1/20として0.32ミクロン芯は0.86ミクロンに成長し、かつ1/10として0.69ミクロンに成長する。)0.32ミクロンより小さい芯はこの系内では使用不可能である。というのは芯がより受容可能な粒径領域に成長して入つたとしても、熱処理法を利用してそれらを完全にさやで包むことができないからである。他方、より低い温度(約60℃未満、すなわち約40℃)においてレドックス開始法は、より小さい芯、たとえば0.2ミクロンまたは未満のものをさや包囲させる。

室温における水分吸収についての芯寸法の効果
(ポリマー-固形分 \neq H₂O/%)

実施例	芯寸法 ¹ ミクロン	24時間
18a	0.29 ²	0.84
18b	0.32	0.73
18c	0.36	0.77
18d	0.50	0.82
18e	0.75	0.96

79

1/20⁵-熱処理EASP's
(ポリマー-固形分 \neq H₂O/%)

実施例	低Ti モノマー さや ⁴	芯	室温		
			24時間	1週間	2週間
19a	46BA	5/10/55/30 ¹	0.59	0.56	0.62
19b	52BA	"	0.64	0.71	0.68
19c	60EA	"	0.65	0.66	0.70
19d	46BA	5/65/30 ²	0.87	0.89	0.89
19e	52BA	"	0.87	0.97	0.95
19f	60EA ³	"	1.05	1.10	1.13

¹ 5BA/10EA/55MMA/30MAA//0.5X-970-0.29ミクロン芯。

² 5BA/65MMA/30MAA//0.5X-970-0.29ミクロン芯。

³ KOH使用で滴定により87%のみがさやに包まれている。

⁴ XBAまたはEA/98.7-XMMA/1.3MAA。

⁵ 芯/殻重量比

81

¹ 1/20 芯/さや熱処理EASP's(値は際間水分について補正されていない)。芯組成物-5BA/10EA/55MMA/30MAA//0.5X-970、さや52BA/46.7MMA/1.3MAA。

² 滴定の結果、50%のみがさやに包まれていた(他のものは100%)。充分にさや包囲されなければ、ラテックスはより水分を吸収するが、他の性質はそのままである。

実施例19

芯およびさや組成物はEASP'sの膨潤ポテンシャルの影響を受ける。

これらの熱処理系におけるEASP'sの水分吸収に関して、殻またはさや組成物は殆ど影響しない。殻の軟化は膨潤ポテンシャルにおける僅かな増加を示すようになる。硬質の殻は軟質のものよりも、より容易にさや包囲を行う。

80

実施例20

芯/さや比効果は明らかである。全ての例において1/10のものは1/20のものよりも大きな膨潤能力を有している。

室温におけるレドックスEASP'sの水分吸収
(24時間のポリマー-固形分 \neq H₂O/%)

実施例	芯/さや 重量比	芯組成物 ¹				水分吸収 7.0%「テクサノール」 ² (固形分に対して)
		BA	EA	MMA	正味	
20a	1/10	0	0	70	1.03	1.20
20b	1/10	5	0	65	1.22	1.36
20c	1/10	0	5	65	1.30	1.45
20d	1/10	5	10	55	1.38	1.53
20e	1/20	0	0	70	0.65	0.76
20f	1/20	5	0	65	0.63	0.78
20g	1/20	0	5	65	0.70	0.82
20h	1/20	5	10	55	0.67	0.79

¹ 60℃レドックス法;EASP'sは30%MAAを含む0.22ミクロン芯を用いる;殻は52BA/46.7MMA/1.3MAA

82

2 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール
モノイソブテレートの商品、ラテックスペイントの
合着剤。

合着剤としての7.0%「テクサノール」の添加
はその水分吸収能力の増加を招来する。「テクサ
ノール」はEASPの外殻を可塑化かつ軟化させる。
殻の軟化は水分吸上げを増加させる。それは殻に
作用する抵抗力が今や減少しているからである。

実施例 2 1

室温試料において、芯の酸含有量が増加すると、
1/10 レドックスEASP'sの水分吸上げが増加す
る。24時間の加熱老化の結果、40% MMAの場
合（このときは減少するようと思われる）を除き、
膨潤は増加する。

室温の場合、30および40%間に最適酸レベ
ルを設けることが可能であり、そして熱老化膨潤
は均等となり、それによつて温度変化に対する安
定性を示す。

1/20のものについて40%酸レベルでの加熱

83

10EA/60MMA/30MAA/0.5X-970
さや10部-52BA/46.7MMA/1.3MAA
さや10部-52BA/46S/2MAA

実施例1、パートAのように調製された未中和
アルカリ可膨潤性ポリマー分散液であるが、直径
0.22ミクロンであるもの、すなわち、ジメタク
リル酸ブタンジオール0.5部と共にアクリル酸エ
チル10部、メタクリル酸メチル60部、メタク
リル酸30部から成る組成物であつて、T.S.(合
計固計分；分散液106.5部、固形ポリマー15.7
部)14.73%を有するものをガラス反応容器中
70部の水に添加し、攪拌し、かつ60℃に加熱
する。次いでスルホン酸ドデシルベンゼンナトリ
ウムの23%溶液0.08部、水8部中の過硫酸ナ
トリウム0.14部および $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の0.1%溶
液1部を添加する。

異なった組成の2種類のモノマーエマルジョンを
調製し、かつ順次(Aに引続きB)3時間25分
の期間に亘り、温度を60℃に保持しながら添加
する。

85

特開昭56-32513(22)

に対し膨潤は依然として増加する。1/20のものは
以前に、外部熱がその膨潤ポテンシャルを増加
することを示しているので、その酸安定性レベル
は40%よりも高くなる可能性がある。

芯酸¹の効果

(ポリマー固形分% $\text{H}_2\text{O}/\%$)

実施例	芯/ さや	芯酸 %	24時間 室温	24時間 熱老化60℃
21a	1/10	10	0.08	0.25
21b	1/10	20	0.76	0.98
21c	1/10	30	1.02	1.13
21e	1/10	40	1.51	1.24
21f	1/20	30	0.69	0.81
21g	1/20	40	0.93	1.05

¹ 60%レドックスEASP's、0.22ミクロン芯、酸
-52BA/46.7MMA/1.3MAA、芯XMAA/100-
XMMA/0.5X-970。

実施例 2 1

EASP、1芯/20さや-殻内スチレン芯1部-

84

	A	B
	部	部
水	20	20
スルホン酸ドデシルベンゼン ナトリウム(23%溶液)	0.3部	0.3部
アクリル酸ブチル	78	78
メタクリル酸メチル	70	-
スチレン	-	69
メタクリル酸	1.95	3
合 計	170.25	170.3

モノマーエマルジョンと同時に、水20部中の
過硫酸ナトリウム0.8部および水20部中の重亜
硫酸ナトリウム0.56部から成る追加酸を徐々
に添加する。

未中和被膜形成用エマルジョンポリマーの粒径
は0.61ミクロンである。アルカリ可膨潤性部分
は次の事実によつて決定されるように完全にさや
で包まれている。すなわち、それはラテックスを
水性水酸化カリウムで滴定したとき、この部分の
酸が反応しないという事実である。アンモニア水
による中和の結果、水の吸上げに起因して粒子直

86

径は増加する。

実施例 2 2

EASP、1 芯 / 20 さや、 $4/5$ の殻が可架橋性である。

芯 1 部 5 BA / 65 MMA / 30 MAA + 1.5 X-970
 さや 4 部 5 2 BA / 46 MMA / 2 MAA
 さや 1 6 部 95 EA / 4 AM : MOAM ; 1 : 1 モル比 / 1 AA
 (AM はアクリルアミド、そして MOAM はメチロールアクリルアミドである)

実施例 1 のパート A におけるように調製される未中和アルカリ可膨潤性ポリマー分散液の一部であるが、0.22 ミクロンの直径を有するもの、すなわちジメタクリル酸ブタンジオール 1.5 部と共にアクリル酸ブチル 5 部、メタクリル酸メチル 65 部、およびメタクリル酸 30 部から成る組成物であつて、かつ固形分 29.4 % (分散液 63.6 部、固形ポリマー 18.4 4 部) を有するものをガラス反応容器内の水 160 部に添加し、攪拌し、かつ 40℃ に加熱する。次に、スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウムの 23 % 溶液 0.16 部、水 5 部

87

粒径は 0.61 ミクロンである。アルカリ可膨潤性部分は次の事実によつて確認されるように完全にさやに包まれている。すなわち、それは水性水酸化カリウムの導入によつてこの部分の酸が滴定されないという事実である。アンモニア水による中和の結果、水の吸上げに起因して粒子直径は増加する。ポリマーエマルジョンから成る塗料は乾燥後の加熱により架橋される。

実施例 2 3

高温法。87 % さや包囲。

芯 1 部 5 BA / 10 EA / 65 MMA / 30 MAA + 0.5 X-970
 殻 20 部 60 EA / 38.7 MMA / 1.3 MAA

実施例 1 のパート A におけるように調製される未中和アルカリ可膨潤性ポリマー分散液であるが、直径 0.29 ミクロンを有するもの、すなわち、ジメタクリル酸ブタンジオール 0.5 部と共にアクリル酸ブチル 5 部、アクリル酸エチル 10 部、メタクリル酸メチル 55 部、およびメタクリル酸 30 部から成る組成物であつて、かつ固形分 (分散液 51.2 部、固形ポリマー 15 部) 29.3 % を有す

89

特開昭 56-32513 (23)

中の過硫酸ナトリウム 0.16 部、および $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の 0.1 % 溶液 4 部を添加する。

異つた組成の 2 種類のモノマーエマルジョンを調製し、かつ順次 (A に引続き B) 2 時間 10 分の期間に亘り添加する。温度を A の添加中 60℃ に上昇し、次に B の添加中 85℃ に上昇させる。

	<u>A</u>	<u>B</u>	
水	10	水	
スルホン酸ドデシル	0.16 部	スルホン酸ドデシル	3 部
ベンゼンナトリウム	23% 溶液	ベンゼンナトリウム	23% 溶液
アクリル酸ブチル	39	アクリル酸エチル	28.7
メタクリル酸メチル	34.5	アクリル酸メチロール	
メタクリル酸	1.5	およびアクリルアミド	
		1 : 1 モル比	23.7
		アクリル酸	3
合 計	85.16		138.4

モノマーエマルジョンと同時に、水 24 部中の過硫酸ナトリウム 1 部および水 24 部中の重亜硫酸ナトリウム 0.7 部から成る追加の触媒に徐々に添加する。

未中和被膜形成用エマルジョンポリマーの最終

88

るものをガラス反応容器内の水 140 部に添加し、かつ攪拌する。スルホン酸ドデシルベンゼンナトリウムの 23 % 溶液 0.17 部を添加し、そして容器および内容物を 85℃ に加熱する。水 20 部中の過硫酸ナトリウム 0.8 部を加え、かつ下記のモノマーエマルジョンを温度 85℃ で 3 時間の期間に亘り徐々に添加する。

モノマーエマルジョン

水	40
スルホン酸ドデシル	
ベンゼンナトリウム	0.8 部 (23 % 溶液)
アクリル酸エチル	180
メタクリル酸メチル	116
メタクリル酸	3.9
合 計	340.70

このポリマーエマルジョンのアルカリ可膨潤性部分の大部分が水性水酸化カリウムによる滴定によつて示されるようにさやに包まれている。約 20 ± 2℃ (室温) において、アルカリ可膨潤性酸の 87 % は 1 時間以内の期間の水性水酸化カリウム

90

では満足されず、これは87%のさや包囲に相当する。最終非膨潤粒子直径は0.78ミクロンである。このポリマーエマルジョンは、水酸化アンモニウムで希釈かつ中和するとき、膨潤し、粒子直径を増加する。分別後、遠心分離によつて確認されるように、ポリマー φ 当り水0.65 φ が膨潤に際して吸上げられている。

実施例24

3種類の水ベースペイントを調製する。その内の1種は、米国特許第2,795,564号中の開示に包含されるタイプの市販アクリルラテックスポリマーからのもので、粒径は実施例16および17において得られる2種類のヘテロポリマーの中間のもので、かつ実施例16および17のさやと略同一の組成を有するものである。以下の第IV表において、実施例16および17のポリマーから調製されるペイントは夫々AおよびBと表わされ、かつ市販のラテックスからのそれはCと表わす。3種類全てのペイントは30%容量固形分および26.4%顔料容量固形分において処方され、かつ

91

- 4 インペリアル・ケミカル・インダストリーズによつて開発されたコーンおよびプレート粘度計により測定された場合のボイズで表わした高せん断における粘度(10,000逆数(reciprocal)秒)。

直ぐ前の実施例において、水性ベースペイントの製造に用いる非水溶性エマルジョンポリマー・バインダーを本発明の芯/さやヘテロポリマーの水性分散液で完全に置換することによつて得られる効果が示されているが、水性塗料組成物が、本発明の非水溶性芯/さやヘテロポリマーから成る分散液少くとも約5重量%と、水ベースペイントとして、ペンキ用ならびに織物染色用等の塗料組成物として用いられる水性塗料組成物製造に従来用いられているタイプの非水溶性ビニル付加ポリマーから成る水性分散液の95重量%までとを含んで成るラテックス(バインダーとして)の混合物と共に配合される場合に、利益を得ることが可能となる。先行のメンテナンスにおいて、示される割合は混合ポリマー分散液の固形分含有量によつてである。分散液は、固形分含有量約45乃至75

93

次に充分なヒドロキシエチルセルロース・シツクナー(商品名「ナトロソール(Natrosol)」の下に入手可能)を加えて略等しい低せん断粘度を得る。表中に示されるように、市販のペイントCが必要とする量の半分だけのヒドロキシエチルセルロースをヘテロポリマーペイントAおよびBは必要としている。また、ペイントAおよびBはより大きな高せん断粘度を有し、かつ付随的に、自然展延速度においてより大きな被膜形成能を有している。

第IV表

ペイント	シツクナー ² (ペイント φ /ガロン)	粘 度		被膜形成能 (φ/ft^2)
		低 ³ せん断	高 ⁴ せん断	
A	2.3	90	1.6	13.6
B	2.0	87	1.2	12.5
C	4.7	93	0.8	11.2

2 ヒドロキシエチルセルロース

3 クレパス(Krebs)単位におけるストーマー(Stormer)粘度

92

重量%、若しくはより低いまたは高いポリマー固形分含量においてすら供給される。芯/さやヘテロポリマーは、本明細書中で先に説明したように、特別のヘテロポリマー分散液によるレオロジー的效果および乳白効果のいずれか、または双方をもたらすことが可能である。芯/さやヘテロポリマー分散液と混合されてバインダーを形成するその他のラテックスは、水性塗料組成物の処方における技術分野で一般的に用いられるタイプの如何なるビニル付加ポリマー分散液(すなわち、ラテックスまたはエマルジョンポリマー)であつてもよく、それらは、たとえば前述した米国特許第2,795,564号に開示されているアクリル分散液、すなわち酢酸ビニルのポリマーおよびコポリマー、特に塩化ビニル、塩化ビニリデンとのコポリマー、ステレンまたはビニルトルエンとアクリル酸エステルまたはブタジエンから成るポリマー、ならびに特に各種タイプの前述されたエマルジョンコポリマー分散液であればよく、これらのものは分散された非水溶性コポリマーにおいて共重合

94

される酸の少量を含んでおり、その結果塗料組成物は固形分約8乃至12、好ましくは8乃至10において、バインダーとして機能する混合物中に分散ポリマーを溶解することなく、効果的に利用し得るものである。バインダーについて混合物中で用いられる芯／さやヘテロポリマーが最終被膜を乳白化することに役立つ場合、混合物中で用いられるヘテロポリマーの割合については乳白効果を考慮に入れるべきで、これにより従来乳白効果を得るために用いられていた顔料またはエクステンダーの量を排除若しくは少くとも減少することができる。

以下の配合は水ベースペイントを調製するために利用し得るものである。

成 分	部
粉 砕 物 (顔料ペースト)	
分散剤 (例「タモール731」2.5%)	10.6
消泡剤 (例「ノプロNDW」)	2.0
プロピレングリコール	68.4
二酸化チタン (例RCL-9)	263.5

95

4.7部が刷毛塗りに好適な低せん断粘度を得るために必要とされる。これと反対に、バインダーが本発明のアルカリ可膨潤性芯／さやポリマーの1種類であるときは、ヒドロキシエチルセルロースたった2乃至2.3部が、同一の低せん断粘度を得るために必要とされるのみである。このバインダーは本発明のヘテロポリマー分散液から成る混合物と共に市販のラテックスまたはエマルジョンポリマーの分散液を含んで成つていてもよく、この場合ヘテロポリマーのポリマー固形分が、バインダー混合物の合計ポリマー固形分の少くとも約5重量%である。好ましいのは、本発明の分散非水溶性ヘテロポリマーとビニル付加ポリマーを含んで成る他のバインダー成分との間の相対的割合が10:90重量比乃至90:10重量比(固形分基準)であることである。ヘテロポリマーおよびその他の(ビニル付加ポリマー)成分の双方が使用の周囲条件において被膜形成を行うことが可能である。先に説明したように、ヘテロポリマーは硬質(高Ti)さやまたは架橋したさやを有して

97

低下させた(Let-Down)

プロピレングリコール	49.2
合着剤(例「テクサノール」)オプション	13.0
湿潤剤(例「トライトンGR-7M」)	2.0
水	50.9
防腐剤(例「スーパー・アドーイント」)	1.0
バインダー(固形分50%)	412.4
消泡剤	3.0
セルロースエーテル(例、ヒドロキシエチル)	0乃至5
水、合計量を右とする	1064部

得られたペイントは、

顔料容量濃度	26.4%
固形分容量	29.8%
固形分重量	44.6%

を有している。

上述したように、広く市販に供されているアクリル酸ポリマーの50%固形分水溶性分散液(すなわち、「ロープレックスAC-388」)を、前記した処方によりペイントとする場合、乾燥ヒドロキシエチルセルロース(第IV表中のペイントC)

96

いてよく、これらのさやは芯の膨潤に関して拡張するが、膨潤剤の揮発による陥没には抵抗するものであり、それによりこの種の混合バインダー塗料組成物から得た被膜の乾燥の結果、微小空隙の保持が有利に行われ、かつバインダー内のヘテロポリマーの相対量に対する割合の乾燥被膜中に得られる乳化性についても有利に行われる。

この種のヘテロポリマーにおいて、上述したように、硬質または架橋したさやは、塗料の周囲条件以下のTiを有する外方を形成する被膜が周囲条件における乾燥の間バインダーの他の成分と合着するために機能する最終段階を含んで成つていてもよい。この場合の合着性は明らかに、ヘテロポリマー粒状体から成る芯の本質的に損われない微小空隙を残し、かつ該粒状体は、乾燥の結果、形成された被膜中において他のバインダーと少くとも外面的に合着している。前述したように、水性塗料組成物中の芯／さやヘテロポリマー粒状体の利用が第1に微小空隙を導入して、これが得られた最終被膜を乳化するために機能するもので、従

98

つて粒子状物質の量を排除または減少し得るものであり、また該粒状物質は顔料またはエクステンダー、一般に水性塗料組成物中に、得られた被膜を艶消しおよび／または乳白化する目的で導入されるもの、ならびに顔料処理を行いまたは行わない組成物の隠ぺい力を増加させるものである。

このようにして、本発明は水性塗料組成物の調製を企図するものであり、該調製は本発明の水性芯／さやヘテロポリマー分散液と非水溶性粒状物質から成る水性分散液とを混合する工程を含み、該粒状物質は(a)顔料、(b)エクステンダー（例えば、シリカ、カオリン等米国特許第2,795,564号に述べられている、上述参照）、および(c)ビニル付加ポリマー、特に少量（例えば、1/2乃至3または約5重量%まで）の酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸を含むもので、これらは周囲温度において被膜形成を行うもので、また(d)前記(a)、(b)および(c)に述べられるような粒状物質の混合物から選択され、更に揮発性塩基膨潤剤を添加してpHを約8乃至12またはそれ以上

99

その比、顔料対バインダー4:1乃至30:1において変性し、紙の塗布に最適とすることができる。

塗布した紙には軽いパフ掛けにより高い光沢を付与することができる。

本発明に係るヘテロポリマー分散液の他の興味ある応用にはクイックタック（quicktack）接着剤、特に紙および板紙用のもの、尿素-ホルムアルデヒドまたはメラミン-ホルムアルデヒド縮合物溶液の粘度を増加させるための添加剤、皮革用シーリング剤、プライマー剤またはコーティング剤の用途がある。分散液は織物処理浴に添加して嵩、ドレープおよび織地の取扱性を改良することもできる。また、組成物は織物の耐摩耗性を改良し、それから得られる長繊維を減少させるために用いることができる。組成物は更にカンパスのような織物のプリント用ペーストを調製するのに有用である。

同様な組成物がフェルトのシーラーとして望ましい。これらの組成物はセメント、化粧しつくい、

特開昭56- 32513(26)

に上昇させ、それにより芯から成る酸を少なくとも部分的に中和し、かつそれらを膨潤する工程、組成物から成る被膜を塗布および／または含浸すべき基体上に堆積する工程、および引脱き該被膜を乾燥する工程を含んで成っている。一般にヘテロポリマー分散液使用の効果は、特別な分散液(a)、(b)、(c)、または(d)の合計固形分少なくとも5重量%である芯／さやポリマー固形分の量をもたらすであろう分散液の量が用いられる場合、顕著なものとなり、かつその利益は、芯／さやヘテロポリマーの割合が10%またはそれ以上に増加するとき、より一層明白となり、また最も顕著な効果が観られるのは、その割合が合計粒状物質（固形分）の50%乃至90%に増加した場合である。

これらの組成物はペイントの分野においてのみ有用なものではなく、また多くの他の分野においても有用である。たとえば、顔料処理した組成物は紙に適用して各種の塗布製品を提供することができる。耐グリース紙はそのように調製されている。組成物を付加的顔料およびエクステンダーで、

100

コンクリートおよび他の多孔質体に適用して孔をシールし、かつ粉末化したり、フレーク状となるのを妨げることができる。

もう一種類の興味ある用途は無機塩類または塩基のような水溶液からアンモニアまたはアミンを分離するということである。イオン交換樹脂および類似物は、このような溶液からアンモニアまたはアミンを選択的に除去するためには必ずしも有用であるとは云えない。

比較例 A

実施例1のパートAで調製された未中和アルカリ可膨潤性ポリマー分散液（分散液71部、固形分ポリマー16部）の一部分をガラス反応容器内で攪拌し、かつ81℃に加熱する。水3部中過硫酸アンモニウム0.1部から成る溶液を添加する。アクリル酸エチル22部、メタクリル酸メチル10部、およびメタクリル酸0.4部から成るモノマー混合物を2時間に及ぶ期間に亘り、温度を81℃に維持しながら徐々に添加する。モノマー添加の完了後、温度を39分間81℃に保持して、モノ

102

101

マーの98%以上が反応するまで続ける。生成物を25℃に冷却し、かつターゼクロスを紹介して通過を行う。固形分含量は45%で、かつ平均粒子直径は0.6ミクロンである。生成物の希釈試料を25℃で、アンモニアによりpH10に中和する。粒子直径は水の吸上げによつて1.1ミクロンに増加する。

この第2段階ポリマー分散液を用いて市販のラテックスを濃縮化する：「ロープレックスAC-64」(固形分61%)100gを水で希釈して固形分40%の水様粘稠性(10cps)とし、2段階ポリマー分散液15gを添加し、かつアンモニアでpHを10とすると、ブルックフィールド粘度(スピンドル3.60rpm)は3,000cpsに上昇する。
 コアを基準にして1:3である

低濃：高比1:2、そして高濃度が、KOHによる滴定によつて決定されるように50%未満のさや包圍をもたらず。このようにして顕著な低せん断粘度を得る。

比較例B-1およびB-2

103

を80℃で232分の時間に亘り、脱イオン水50g中に溶解した上述の開始剤1.45gの同時供給と共に加える。全てのものが添加された後、ラテックスは青味がかつて粘稠であり、比較的硬固物を伴わず、粒子直径は約0.1ミクロンである。pHをアンモニア水で7.5に調整する。殆ど直ちにラテックスは白色になり、粘度は低下し、かつ硬固物を形成して、ラテックスが不安定でかつ集塊状であることを示している。このパッチを80℃に2時間保持し、次いで50℃に冷却する。この時点で、イソノルフエノール1モルと酸化エチレン100モルとの反応生成物(3倍量の水で希釈)50gを添加する。パッチを25℃に冷却し、アンモニア水でpHを9.6に調整し、かつ100メッシュのスクリーンを介して通過を行う。硬固物の重量は150gである。分散液の固形分含量は46.8%、そして粘度は42センチポイズ(1/60)である。この分散液を光学顕微鏡法によつて試験すると、粒径分布は、直径において0.5乃至2ミクロンの範囲に拡がっている。最終

105

比較の目的で、アルカリ可膨潤性芯-さやポリマーを先行技術(米国特許第3,875,099号、実施例1)により調製した。

実施例B-1

過硫酸アンモニウム(0.50g)および市販の乳化剤[これはノニルフエノールと酸化エチレン4モルとの反応生成物で、引続いて硫酸塩化し、そしてナトリウム塩に変換する。(「アリポールCO-433」2.5g、28%活性)]0.70gを80℃で、冷却器、攪拌機、およびモノマー供給ポンプを装備した2リットラスコ内の脱イオン水400gに溶解する。8分間の時間に亘り、メタクリル酸メチル16.5g、アクリル酸ブチル16.7g、メタクリル酸5g、前述の乳化剤0.07g(活性)、前述の開始剤0.05gおよび脱イオン水20gから予め調製したエマルジョンを溶液に80℃で滴下法により添加する。引続いて、メタクリル酸メチル478.5g、アクリル酸ブチル483.3g、上述の乳化剤1.79g(活性)、および脱イオン水500gを含んで成るエマルジョ

104

分散液の一部を「アンバーライトIR-120」で処理してアンモニアを除去し、次いで0.5N水酸化カリウムを用いて電位滴定により滴定すると、カルボンのタイターは固形ポリマー(pKa 8.2)のグラム当り0.033meqである。理論上の共重合したメタクリル酸のタイターは固形ポリマーg当り0.055meqであり、その結果重合メタクリル酸60%が水酸化カリウムで滴定され、これは約40%のみがさや包圍されたことを示す。

実施例B-2

第1の分散液内で生じた集塊を防止するため若干の変更を施した他は第1分散液に用いた同一配合によつて第2の分散液を調製する。すなわち、当初ケトル供給物において、過硫酸アンモニウムの量を5.0gに増加し、かつ水を410gに増加し、また第2モノマーエマルジョン中の水の量を500乃至550gに増加させ、かつ「アリポールCO-433」のアンモニア塩類似品である「アリポールCO-436」で置換し、全体に亘り活性成分の等重量を用いる。硬固物を含まない分散液

106

が得られる。この固形分含量は46.35であり、かつpH10における粘度は55センチポイズ(1/60)である。カルボン酸タイターは0.060 meq/g 固形ポリマー(pKa 8.2)で、全重合メタクリル酸は水酸化カリウムで滴定され、全くさや包囲を示さない。分散液の粒径は、光散乱法により評価すると、0.21ミクロンである。

米国特許第3,875,099号、実施例1の大量の陰イオン乳化剤は、類似の乳化剤による我々の経験によれば、極端に小さい第1段階粒状体約0.05ミクロンを与えるものと考えられる。アクリル酸ブチルを高レベルで含む芯組成物、第1および第2段階工程におけるモノマー組成物の類似性、および多分可能性ある他の要因、たとえば重合温度等が、米国特許第3,875,099号、実施例1の方法によつて遭遇したさや包囲欠陥に寄与しているものと思われる。同上特許の他の実施例は更に本発明とはかけ離れたものである。

親水性モノマーは前述されている。目的に叶つたものには、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニ

ル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミドジアセトン、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸ジ-およびトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、および(メタ)アクリロニトリルがある。

次にこの発明の好ましい実施の態様を列挙すれば以下の通りである。

1. a)における酸性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロキシプロピオン酸、メタクリロキシプロピオン酸、アクリロキシ酢酸、メタクリロキシ酢酸、酸性マレイン酸モノメチル、酸性イタコン酸モノメチル、クロトン酸、およびそれらの混合物から成る群から選択される特許請求の範囲記載の方法。

2. a)における酸がアクリル酸およびメタクリル酸から成る群から選択され、かつコアモノマーが酸性モノマー少なくとも15%を含んで成り、コアモノマー組成物はアクリル酸ブチル40%未満或いは等量未満のモノマーを含んで同一のコモノマー配合を用いる場合には、比較し得るTiをもたらし特許請求の範囲記載の方法。

3. コア粒状体少なくとも約85%が、水性水酸化カリウムによる滴定で証明されるようにさやに包まれている特許請求の範囲記載の方法。

4. a)における分散コア粒状体の形成が、酸性

基を有するモノマーを含んで、若しくは含まずに成るモノエチレン的不飽和モノマーから種ポリマーを調製する第1段階、および

- (1) カルボン酸5乃至100重量%、
- (2) 少なくとも1種類の、可イオン化性基を備えないモノエチレン的不飽和モノマー0乃至95重量%、および
- (3) ポリエチレン的不飽和モノマー0乃至20重量%、

を含んで成るエチレン的不飽和モノマーから成る種粒状体に対する第2段階重合を包含し、非膨潤状態において平均直径0.1乃至0.5ミクロンを有する芯ポリマー粒状体を得、かつ継続的重合さやが非膨潤状態で平均直径約2.0ミクロンまでを有する芯/さや粒状体をもたらし条件を用いる多段階法である実施態様第3項記載の方法。

5. 酸が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロキシプロピオン酸、メタクリロキシプロピオン酸、アクリロキシ酢酸、メタクリロキシ酢酸、酸性マレイン酸モノエチル、酸性イタコン酸モノメ

テル、クロトン酸およびそれらの混合物から成る群から選択され、かつモノマー組成物はアクリル酸ブテル40%未満或いは等量未満のモノマーを含んで、同一のモノマー配合を用いる場合には比較し得るTiをもたらし実施態様第4項記載の方法。

6. 酸がアクリル酸、メタクリル酸、およびそれらの混合物から成る群から選択される実施態様第4項記載の方法。

7. 芯/さや粒状体が、非膨潤状態において平均直径約0.2乃至約2.0ミクロンを有し、かつその場合、芯モノマー混合物中にポリ不飽和架橋剤0.1%乃至3%が含まれている実施態様第6項記載の方法。

8. b)におけるさやの形成が多段階法である実施態様第3項記載の方法。

9. さやを形成するための多段階法の少なくとも1段階が、少なくとも1種類の非イオン性モノエチレン的不飽和モノマーを含んで成るモノマー組成物の重合である実施態様第8項記載の方法。

10. さやの多段階形成の少なくとも1段階において、架橋されたポリマーが少なくとも1種類のモノエチレン的不飽和モノマーおよび少なくとも1種類のポリエチレン的不飽和モノマーから形成され、後者の量は混合物の約1重量%乃至約50重量%の範囲内にあり、ポリエチレン的不飽和モノマーの量がモノマー混合物の約5重量%を超える場合、芯/さやポリマーは架橋段階の完了に先立ち揮発性塩基の適用による少なくとも部分的中和によつて膨潤せしめられる実施態様第8項記載の方法。

11. 水性媒質において乳白剤として有用である実施態様第3, 4, 7, 8, 9或いは第10項記載の方法によつて得られた生成物。

12. 膨潤状態の水性芯/さやヘテロポリマー粒状体と、顔料、エクステンダー、ビニル付加エマルジョンポリマー、およびそれらの混合物から選択される粒状物質の水性分散液とを混合して塗料組成物を生成し、塗装および/または含浸すべき固形基体上に組成物の被膜を配置し、かつ引続いてその被膜を乾燥する追加の工程を含んで成る特

許請求の範囲または実施態様第3項記載の方法。

13. 膨潤状態の水性芯/さやヘテロポリマー粒状体と、顔料、エクステンダー、ビニル付加エマルジョンポリマー、およびそれらの混合物から選択される粒状物質の水性分散液とを混合して塗料組成物を生成し、塗装および/または含浸すべき固形基体上に組成物の被膜を配置し、かつ引続いてその被膜を乾燥する追加の工程を含んで成る実施態様第4項または第8項記載の方法。

14. 膨潤状態の水性芯/さやヘテロポリマーと、顔料、エクステンダー、ビニル付加エマルジョンポリマー、およびそれらの混合物から選択される粒状物質の水性分散液とを混合して塗料組成物を生成し、塗装および/または含浸すべき固形基体上に組成物の被膜を配置し、かつ引続いてその被膜を乾燥し、それによりヘテロポリマー芯内に微小空隙を生成する追加の工程を含んで成る実施態様第9項または第10項記載の方法。

15. 膨潤状態の水性芯/さやヘテロポリマー粒状体と、顔料、エクステンダー、ビニル付加エマ

ルジョンポリマー、およびそれらの混合物から選択される粒状物質の水性分散液とを混合して塗料組成物を生成し、塗装および/または含浸すべき固形基体上に組成物の被膜を配置し、かつ引続いてその被膜を乾燥し、それによりヘテロポリマー芯内に微小空隙を生成する追加の工程を含んで成る実施態様第3項または第10項記載の方法。

16. 酸性芯ポリマー用中和性膨潤剤を、芯を膨潤させながら、さやに拡張を与える上昇した温度において水性分散液に添加し、その分散液を硬質さやポリマーのTi未満に冷却し、次いで場合によつては膨潤した粒状体を分散液から分離し、かつその膨潤粒状体を乾燥してその中に微小空隙を導入する工程を含んで成る実施態様第3項記載の方法。

17. 少なくとも2つのさや形成段階の間に中和性膨潤剤による芯-さやポリマーを膨潤させる工程を更に含んで成る実施態様第8項記載の方法。

18. 芯において重合される酸含有モノマーがアクリル酸、メタクリル酸、またはそれらの混合物

である実施態様第3項記載の方法。

19. 中和性膨潤剤がアンモニアまたは揮発性低級脂肪族アミンである実施態様第16項記載の方法。

20. 実施態様第19項記載の方法により得られた生成物。

21. 芯/さやポリマーが揮発性塩基で少くとも部分中和することにより膨潤状態にある特許請求の範囲または実施態様第3項に記載の芯-さやポリマーを含んで成る基体塗布および/または含浸用組成物。

22. (1)水性媒質中に溶解または分散された被膜形成用ビニル付加ポリマーおよび(2)特許請求の範囲または実施態様第20項の芯/さや粒子状ポリマーを含んで成る基体塗布および/または含浸用組成物。

23. 見掛けの第2次転位温度(Ti)約17乃至20℃を有する非水溶性エマルジョンビニル付加ポリマーの水性分散液、顔料容量濃度5乃至50%以上における実施態様第19項記載の芯/さや

生成物、無機顔料、および場合によつてはエクステンダーを含んで成る塗布および/または含浸用とした組成物。

24. 遊離基開始剤を含有する水性媒質、すなわち、

a) 該媒質中で乳化された式 $-HC=C<$ で示される基であつて少くともその1個はカルボキシル基を有する1種類以上のモノエチレン的不飽和芯モノマーであり、該芯モノマーは(1)カルボン酸モノマー少くとも5%と共重合させた非酸性モノマー、および(2)他に何らの親水性モノマーが存在しない場合、芯ポリマー粒状体を調製するために利用されるモノマーの重量基準で15~100%の前記酸性モノマーから選択された親水性モノマーを含んで成つており、また前記芯粒状体は平均直径約0.05乃至1ミクロンを有しており、芯モノマーはアクリル酸ブチル、40%未満或いは等量未満のモノマーを含んで同一のコモノマー配合を用いる場合には、比較し得るTiをもたらし、

そして

b) 次にa)で得られたポリマー分散液に、何らの可イオン性基を有さず、芯粒状体上にさやポリマーを形成するモノエチレン的不飽和さやモノマー少くとも1種類を添加し、この場合、何らかのモノエチレン的不飽和カルボン酸がさやモノマーの10重量%を超えない量でさやモノマー混合中に存在しており、さやモノマー混合物中のカルボン酸の割合は芯モノマー混合物中のカルボン酸の割合の1/3未満であり、芯-さや粒状体は中和および膨潤前で平均直径約0.07乃至4.5ミクロンを有しているもの、

を温度約10℃乃至約100℃で継続的に乳化重合し、芯-形成モノマーとさや形成モノマーとの相対量を、得られた分散粒状体中の合計ポリマー重量対芯重量の比で約1:4乃至1:100となるようにし、前記さやは20℃において、アンモニアおよびアミンから選択される水性揮発性塩基に対し浸透性であり、一方20℃において水酸化ナト

リウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムを包含する固定または永久塩基に対し本質的に非浸透性であるものとし、外方さやポリマーは50℃より低いTiを有し、粒状体は被膜形成性であることを特徴とする、前記芯が充分な酸性基を含んで、揮発性塩基で中和することにより芯をその容量において少くとも2倍に可膨潤性とし、また前記さやがその塩基に対し可浸透性である非水溶性芯/さやポリマー粒状体の水性分散液の製造方法。

25. a)における酸が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロキシプロピオン酸、メタクリロキシプロピオン酸、アクリロキシ酢酸、メタクリロキシ酢酸、酸性マレイン酸モノメチル、酸性イタコン酸モノメチル、クロトン酸、およびそれらの混合物から成る群から選択され、かつ芯粒状体少くとも約85%が水酸化アルカリ金属による滴定で証明されるようにさやに包まれている実施態様第24項記載の方法。

26. a)における酸がアクリル酸およびメタクリル酸から成る群から選択される実施態様第25項

記載の方法。

27. 芯粒状体少くとも約85%が水性水酸化カリウムによる滴定で証明されるようにさやで包まれている実施態様第24項記載の方法。

28. a)における分散芯粒状体の形成が、酸性基を有するモノマーを含んで、若しくは含まずに成るモノエチレン的不飽和モノマーから種ポリマーを調製する第1段階および

- (1) カルボン酸5乃至100重量%、
- (2) 少くとも1種類の、可イオン化性基を備えないモノエチレン的不飽和モノマー0乃至95重量%、および
- (3) ポリエチレン的不飽和モノマー0乃至20重量%、

を含んで成るエチレン的不飽和モノマーから成る種粒状体に対する第2段階を包含し、それにより前記芯粒状体a)を得て、この場合芯粒状体の平均直径が非膨潤状態で約0.1乃至約0.5ミクロンであり、かつ継続的重合さや粒状体が非膨潤状態で全長寸法約2.0ミクロンまでを有している多段階

法である実施態様第27項記載の方法。

29. 酸が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロキシプロピオン酸、メタクリロキシプロピオン酸、アクリロキシ酢酸、メタクリロキシ酢酸、酸性マレイン酸モノメチル、酸性イタコン酸モノメチル、クロトン酸、およびそれらの混合物から成る群から選択され、かつ芯モノマーは少くとも15%の前記酸を含んで成っている実施態様第28項記載の方法。

30. 酸がアクリル酸、メタクリル酸、およびそれらの混合物から成る群から選択され、外方さやは使用条件下で被膜形成性であり、かつ芯/さや粒状体は非膨潤状態で平均直径約0.2乃至約2.0ミクロンを有し、この場合ポリ不飽和架橋性モノマー0.1%乃至3%が芯モノマー混合物中に包含されている実施態様第29項記載の方法。

31. b)におけるさやの形成が多段階法である実施態様第27項記載の方法。

32. 外方さやモノマーが、モノエチレン的に不飽和なものであり、その結果前記外方さやは架橋

119

されていない実施態様第25項記載の方法。

33. b)におけるさやの形成が、先ず硬質および/または架橋ポリマーさやを形成し、次いで50℃未満のTiを有し、かつ粒状体の外表面における硬質さやポリマーより少くとも10℃低いTiを有する比較的軟質のポリマーをもたらすように選択したモノマーから成る軟質ポリマーさやを形成し、そして前記粒状体は中和および膨潤の後、乾燥によつて微小空隙を形成し、それにより前記粒状体を含む組成物から形成された被膜の乳白性に貢献する多段階法である実施態様第24項記載の方法。

34. 粒状体の外表面におけるポリマーのTiが0℃未満から約20℃までの範囲にある実施態様第33項記載の方法。

35. 生成物を少くともpH6にして少くとも部分的に中和するに足る揮発性塩基を含有する水性媒質中で濃縮剤として有用である実施態様第24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33或いは第34項記載の方法によつて得られる

生成物。

36. 得られた水性芯/さやヘテロポリマー分散液と、顔料、エクステンダー、ビニル付加エマルジョンポリマーおよびそれらの混合物から選択される粒状物質の水性分散液とを混合して塗料組成物を生成し、揮発性塩基膨潤剤を添加して組成物のpHを約6乃至10以上に上昇し、それにより芯の膨を少くとも部分的に中和し、かつヘテロポリマー芯を膨潤させ、組成物から成る被膜を、塗布および/または含浸すべき固形の基体上に堆積させ、かつ引続いて被膜を乾燥する追加の工程を含んで成る実施態様第24項記載の方法。

37. 揮発性塩基で中和することにより芯/さやポリマーが膨潤状態となる実施態様第24項または31項記載の方法により調製された芯/さやポリマーを含んで成る塗布または含浸基体用組成物。

38. (1)水性媒質中に溶解または分散された被膜形成用ビニル付加ポリマーおよび(2)実施態様第24項または30項の芯/さや粒子状ポリマーを含んで成る基体塗布または含浸用組成物。

122

121

39. 非水溶性エマルジョン付加ビニルポリマー
の水性分散液、実施題標第24項または31項配
載の芯／さや生成物、無機顔料、および場合によ
つてはエクステンダーを含んで成る塗布および／
または含浸用とした組成物。

40. 芯／さや生成物の外方さやが -40°C 乃至
 $+23^{\circ}\text{C}$ のTiを有している実施題標第39項記載
の組成物。

第1頁の続き

優先権主張 ②1980年6月12日③米国(US)
①158759

代理人 弁理士 菊 池

